

III-15.636

UNIVERSITATEA "AL. I. CUZA" IAȘI
FACULTATEA DE CHIMIE

III-15636

Prof. dr. I. BERDAN Prof. dr. N. CALU

CHIMIE ANORGANICĂ. NEMETALE



Editura Universității
Iași - 1992

UNIVERSITATEA "AL.I. CUZA" IASI
FACULTATEA DE CHIMIE
CATEDRA DE CHIMIE ANORGANICA

CONF. DR. IOAN BERDAN

PROF. DR. NICOLAE CALU

"CHIMIE ANORGANICĂ. NEMETALE"



117040
B.C.U. - IASI

IASI
1992

P R E F A T A

Cursul de față se adresează studenților anului I de la secțiile de Chimie și Chimie-Fizică ale Facultății de chimie care studiază chimia anorganică pe parcursul semestrului II. El este astfel alcătuit încât să permită utilizarea faptelor, conceptelor și legităților de bază din chimia anorganică, însușite de studenți în semestrul I al anului I.

Structura cursului urmează o tratare sistematică ce debutează cu o prezentare succintă a particularităților chimiei nemetalelor referitoare la : structura electronică a atomilor, stările de oxidare, tipuri de legături chimice și de compuși, variația stabilității compuşilor în diferite stări de oxidare etc.

Având în vedere locul deosebit pe care-l ocupă hidrogenul în ansamblul elementelor chimice, acesta este studiat înaintea nemetalelor din blocul p. În continuare, se prezintă principalele aspecte privind chimia nemetalelor și semimetalelor din grupele VIII, VII-A, VI-A, V-A, IV-A, III-A cât și a combinațiilor lor, insistând asupra corelației structură-proprietăți. Pe această bază se asigură o însușire logică și un învățămînt formativ astfel încît multitudinea faptelor, conceptelor și legităților studiate ce descriu realitatea chimică a nemetalelor să se încadreze, în procesul cunoașterii, într-un sistem coerent și accesibil.

Cursul a fost analizat în cadrul colectivului de catedră de către o comisie mixtă cu specialiști de la catedrele de chimie anorganică de la Facultatea de Chimie a Universității "Al.I.Cuza" și Facultatea de Tehnologie Chimică de la I.P.Iași cât și de la catedra de Chimie analitică de la Facultatea de Chimie, care a recomandat litografierea materialului.

Vom fi recunoscători celor care vor face observații critice și sugestii în legătură cu conținutul științific și metodic al cursului.

Autorii

C U P R I N S

CHIMIA NEMETALELOR

	pag.
Cap.1.Generalități.....	p.1
1.1.Clasificarea elementelor chimice.....	2
1.2.Electronegativitatea elementelor.....	3
1.2.1.Electronegativitatea atomică.....	4
1.2.2.Electronegativitatea orbitală.....	7
1.2.3.Electronegativitatea de grup.....	7
1.3.Stările de oxidare ale atomilor nemetalici.Tipuri de legături chimice.....	9
1.4.Compusi ionici și covalenți în seria nemetalelor....	12
Cap.2.Răspîndire în natură.Metode generale de obținere a nemetalelor.....	14
2.1.Metode fizice de obținere a nemetalelor.....	16
2.2.Metoda descompunerii termice.....	18
2.3.Obținerea nemetalelor prin oxidare chimică.....	19
2.4.Obținerea nemetalelor prin oxidare electrochimică....	20
2.5.Obținerea nemetalelor și semimetalelor prin reducere chimică.....	24
Cap.3.Proprietățile nemetalelor.....	25
3.1.Proprietăți fizice.....	25
3.2.Proprietăți chimice.....	26
Cap.4.Tipuri generale de combinații ale nemetalelor.....	32
Cap.5.Hidrogenul.....	47
5.1.Metode de obținere.....	48
5.1.1.Obținerea hidrogenului prin procese de reducere reducere.....	48
5.2.Proprietăți fizice.....	52
5.3.Proprietăți chimice.....	55
5.4.Compusi binari ai hidrogenului (hidruri).....	56
Cap.6.Grupa s VIII .Gaze rare.....	62
Cap.6.1.Răspîndire în natură. Separarea gazelor rare.....	63
6.2.Proprietățile gazelor rare.....	64
6.3.Compusi ai kriptomului și xenonului.....	67
6.3.1.Compusi cu Xe(II) și Kr(II).....	67
6.3.2.Compusi cu Xe(IV).....	69
6.3.3.Compusi cu Xe(VI).....	70
6.3.4.Compusi cu Xe(VIII).....	71
6.4.Utilizările gazelor rare.....	72
Cap.7.Nemetale din grupa a VII-A. Elementele halogene.....	73

7.1.	Caractere generale.....	73
7.2.	Stare naturală.....	78
7.3.	Metode de obținere.....	78
7.3.1.	Obținerea halogenilor prin oxidare anodică....	79
7.3.2.	Obținerea halogenilor prin oxidare chimică....	81
7.3.3.	Obținerea iodului prin reducere chimică.....	83
7.4.	Proprietăți fizice.....	83
7.5.	Proprietăți chimice.....	85
7.6.	Combinatiile halogenilor cu hidrogenul. Hidracizii halogenilor.....	89
7.6.1.	Metode de obținere. Proprietăți fizice.....	89
7.6.2.	Proprietăți chimice.....	92
7.6.3.	Săruri ale hidracizilor halogenilor.....	95
7.7.	Oxo-combinațiile halogenilor. Oxizi, oxo-acizi și oxo-săruri.....	103
7.7.1.	Oxizii fluorului.....	105
7.7.2.	Combinatiile oxigenate ale halogenilor în starea de oxidare +I.....	106
7.7.3.	Combinatiile oxigenate ale halogenilor în starea de oxidare +III.....	110
7.7.4.	Combinatiile oxigenate ale halogenilor în starea de oxidare +IV.....	111
7.7.5.	Combinatiile oxigenate ale halogenilor în starea de oxidare +V.....	113
7.7.6.	Combinatiile oxigenate ale halogenilor în starea de oxidare +VI.....	116
7.7.7.	Combinatiile oxigenate ale halogenilor în starea de oxidare +VII.....	117
7.8.	Combinatiile interhalogenice.....	121
7.9.	Combinatii ale iodului sub formă de cationi.....	125
Cap. 8.	Nemetale din grupa a VIIA. Oxigen, sulf, selen, telur....	126
8.1.	Caractere generale.....	126
8.2.	Oxigenul. Combinatiile oxigenului.....	131
8.2.1.	Stare naturală. Obținere.....	131
8.2.2.	Proprietățile fizice ale oxigenului.....	135
8.2.3.	Proprietăți chimice.....	138
8.2.4.	Proprietăți fiziologice.....	141
8.2.5.	Allotropia oxigenului. Ozonul.....	143
8.2.5.1.	Metode de obținere a ozonului.....	144
8.2.5.2.	Proprietăți fizice și fiziologice.....	145

8.2.5.3. Proprietăți chimice.....	146
8.2.6. Combinațiile oxigenului de tipul oxizilor.....	148
8.2.6.1. Clasificarea structurală a oxizilor.....	149
8.2.6.2. Clasificarea funcțională a oxizilor.....	152
8.2.7. Combinațiile binare ale oxigenului cu hidrogenul (oxizi de hidrogen sau hidruri ale oxigenului)	154
8.2.7.1. Oxidul de hidrogen (apa).....	154
8.2.7.1.1. Purificarea apei.....	155
8.2.7.1.2. Structura moleculei de apă.....	157
8.2.7.1.3. Proprietăți fizice.....	158
8.2.7.1.4. Proprietățile chimice ale apei.....	160
8.2.7.2. Peroxidul de hidrogen (apa oxigenată).....	164
8.2.7.2.1. Stare naturală. Obținere.....	164
8.2.7.2.2. Proprietăți fizice. Structură moleculară.....	167
8.2.7.2.3. Proprietăți chimice.....	168
8.3. Sulfur, selenul și telurul.....	171
8.3.1. Stare naturală. Obținere.....	171
8.3.2. Proprietățile fizice ale S, Se și Te.....	174
8.3.3. Proprietățile chimice ale S, Se și Te.....	177
8.3.4. Proprietăți fiziologice. Intrebuintări.....	181
8.3.5. Combinațiile S, Se și Te în stări de oxidare negative. Combinații cu hidrogenul. Săruri.....	181
8.3.5.1. Hidruri simple de tip H_2E	182
8.3.5.1.1. Metode de obținere.....	182
8.3.5.1.2. Proprietăți fizice. Structură moleculară.....	182
8.3.5.1.3. Proprietăți chimice.....	183
8.3.5.2. Hidruri de tipul polisulfurilor de hidrogen, H_2S_n	185
8.3.5.3. Sulfuri și polisulfuri metalice.....	186
8.3.6. Combinațiile sulfurului cu halogenii.....	189
8.3.7. Combinațiile sulfurului în stări de oxidare pozitive. Oxizi, oxo-acizi și oxo-săruri.....	191
8.3.7.1. Combinații oxigenate ale sulfurului în starea de oxidare +II.....	194
8.3.7.1.1. Monoxidul de sulf.....	194
8.3.7.1.2. Acidul sulfoxilic și sulfoxilații.....	194
8.3.7.2. Combinații oxigenate ale sulfurului în starea de oxidare +III.....	195

8.3.7.3. Combinații oxigenate ale sulfului în starea de oxidare +IV.....	196
8.3.7.3.1. Dioxidul de sulf.....	196
8.3.7.3.2. Acidul sulfuros.....	199
8.3.7.4. Combinații oxigenate ale sulfului în starea de oxidare +VI.....	203
8.3.7.4.1. Trioxidul de sulf.....	203
8.3.7.4.2. Acidul sulfuric.....	206
8.3.7.4.2.1. Prepararea acidului sulfuric.....	207
8.3.7.4.2.2. Proprietăți fizice. Structură.....	208
8.3.7.4.2.3. Proprietăți chimice.....	210
8.3.7.4.2.4. Săruri ale acidului sulfuric. Sulfati, bisulfati și sulfati dubli.....	211
8.3.7.4.3. Piro-acizi (diacizi). Peroxo-acizi.....	213
8.3.7.5. Oxo-acizi cu legături ...S-S... ..	216
8.3.7.5.1. Acidul tiosulfuric.....	216
8.3.7.5.2. Acizii politionici.....	217
8.3.8. Combinațiile selenului și telurului în stări de oxidare pozitive (halogenuri, oxizi, oxo-acizi, oxo-săruri).....	219
8.3.8.1. Combinații ale Se și Te în starea de oxidare +IV.....	220
8.3.8.2. Combinații ale Se și Te în starea de oxidare +VI.....	221
Cap. 9. Nemetale din grupa a V-A. Azot, fosfor, arsen, stibiu.....	222
9.1. Azotul și combinațiile sale.....	226
9.1.1. Stare naturală. Obținere.....	226
9.1.2. Proprietăți fizice. Structură moleculară.....	228
9.1.3. Proprietăți chimice.....	228
9.1.4. Combinațiile azotului în stări de oxidare negative.....	230
9.1.4.1. Amoniacul.....	230
9.1.4.2. Hidrazina.....	235
9.1.4.3. Acidul azothidric.....	237
9.1.4.4. Hidroxilamina.....	238
9.1.5. Combinațiile oxigenate ale azotului în stări de oxidare pozitive.....	240

9.1.5.1. Combinațiile oxigenate ale azotului la starea de oxidare +I.....	240
9.1.5.1.1. Oxidul de diazot.....	241
9.1.5.1.2. Acidul hiponitros (hipoazotos).....	242
9.1.5.2. Combinațiile oxigenate ale azotului la starea de oxidare +II.....	243
9.1.5.3. Combinațiile oxigenate ale azotului la starea de oxidare +III.....	245
9.1.5.3.1. Trioxidul de diazot.....	245
9.1.5.3.2. Acidul nitros (azotos).....	246
9.1.5.4. Combinațiile oxigenate ale azotului la starea de oxidare +IV.....	248
9.1.5.5. Combinațiile oxigenate ale azotului la starea de oxidare +V.....	250
9.1.5.5.1. Pentaoxidul de diazot.....	250
9.1.5.5.2. Acidul nitric. Nitrați.....	251
9.1.5. Combinațiile azotului cu halogenii.....	255
9.2. Fosforul și combinațiile sale.....	256
9.2.1. Stare naturală. Obținere.....	256
9.2.2. Proprietăți fizice.....	257
9.2.3. Proprietăți chimice.....	258
9.2.4. Combinațiile fosforului în stări de oxidare negative, Hidruri. Fosfuri.....	260
9.2.5. Combinațiile fosforului în stări de oxidare pozitive.....	261
9.2.5.1. Combinațiile fosforului cu halogenii.....	261
9.2.5.2. Combinațiile oxigenate ale fosforului.....	262
9.2.5.2.1. Combinațiile oxigenate ale fosforului în starea de oxidare +I.....	264
9.2.5.2.2. Combinațiile oxigenate ale fosforului în starea de oxidare +III.....	265
9.2.5.2.3. Combinațiile oxigenate ale fosforului în starea de oxidare +IV.....	267
9.2.5.2.4. Combinațiile oxigenate ale fosforului în starea de oxidare +V.....	268
9.2.5.2.4.1. Pentaoxidul de difosfor.....	268
9.2.5.2.4.2. Acidul (orto)fosforic.....	269
9.2.5.2.4.3. Acidul (poli)meta-fosforic.....	272
9.2.5.2.5. Acizii de forma piro (-fosforos și - fosforic).....	274
9.2.5.2.6. Peroxo-acizii fosforici.....	275

9.2.5.3. Unele aspecte privind chimia combinațiilor lor fosforului cu azotul.....	276
9.3. Arsenul și stibiul.....	278
9.3.1. Stare naturală. Obținere.....	278
9.3.2. Proprietăți fizice și chimice.....	279
9.3.3. Combinațiile arsenului și stibiului.....	280
9.3.3.1. Combinațiile As și Sb în starea de oxidare -III. Hidruri. Săruri.....	281
9.3.3.2. Combinațiile As și Sb în stări de oxidare pozitive.....	282
9.3.3.2.1. Halogenuri.....	282
9.3.3.2.2. Combinații oxigenate ale As și Sb în starea de oxidare +III.....	283
9.3.3.2.3. Combinații oxigenate ale As și Sb în starea de oxidare +V.....	284
Cap. 10. Nemetale din grupa a IV-A. Carbonul și siliciul.....	285
10.1. Carbonul și combinațiile lui.....	290
10.1.1. Stare naturală. Alotropia carbonului.....	290
10.1.2. Proprietățile chimice ale carbonului.....	295
10.1.3. Combinațiile carbonului.....	298
10.1.3.1. Combinații cu C(-IV) și compuși cu legături metalice.....	298
10.1.3.2. Combinațiile carbonului în starea de oxidare +II.....	300
10.1.3.3. Combinațiile carbonului în starea de oxidare +IV.....	304
10.1.3.3.1. Combinațiile carbonului cu halogenii.....	304
10.1.3.3.2. Dioxidul de carbon.....	305
10.1.3.3.2. Acidul carbonic. Carbonați.....	306
10.1.3.4. Combinații conținând legături C-S, C-N și S-C-N.....	309
10.2. Siliciul și combinațiile lui.....	311
10.2.1. Stare naturală. Obținere. Proprietăți fizice....	312
10.2.2. Proprietăți chimice.....	313
10.2.3. Combinațiile siliciului.....	314
10.2.3.1. Combinațiile siliciului cu hidrogenul.....	314
10.2.3.2. Combinațiile siliciului cu halogenii.....	315
10.2.3.3. Combinațiile siliciului cu oxigenul. Dioxidul de siliciu. Acizii silicici. Silicați.....	316

10.2.3.3.1.	Dioxidul de siliciu.....	317
10.2.3.3.2.	Acizii xsilicici.....	318
10.2.3.3.3.	Silicați.....	319
10.2.3.4.	Combinațiile organice ale siliciu- lui. Polimeri cu siliciu.....	324
Cap. 11.	Chimia borului și a combinațiilor sale.....	326
11.1.	Stare naturală. Obținere. Proprietăți fizice.....	328
11.2.	Proprietăți chimice.....	329
11.3.	Combinațiile borului.....	330
11.3.1.	Combinațiile borului cu hidrogenul (borani).....	330
11.3.2.	Combinațiile borului cu halogenii.....	333
11.3.3.	Combinațiile oxigenate ale borului.....	334
11.3.3.1.	Trioxidul de dibor.....	334
11.3.3.2.	Acizii borici.....	335
11.3.4.	Combinațiile borului cu azotul.....	337

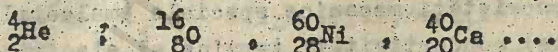
BIBLIOGRAFIE

C H I M I A N E M E T A L I C I O R

1. Generalități

Studiul elementelor se bazează pe sistemul periodic care permite aprofundarea cunoștințelor despre atomi și combinațiile lor în cadrul căreia se surprind asemănarea și evoluția proprietăților așa cum decurg din structura electronică a atomilor elementelor și combinațiilor lor.

Actualmente se cunosc 105 elemente, ultimile fiind ^{104}Ku și ^{105}Hn . La acestea se adaugă cele cu $Z = 106, 107$ și 108 despre care se cunosc unele aspecte privind stabilitate lor. În acest sens, este cunoscut faptul că spre sfârșitul sistemului periodic stabilitatea atomilor corespunzător scade datorită creșterii forțelor de repulsie electrostatică dintre protonii nucleelor grele. În adevăr, elementele cu numerele atomice ce corespund maselor atomice $A > 209$ sînt radioactive (transuraniene). Cercetări recente arată că în lumea efemeră a transuranienelor există insule de stabilitate, adică izotopi cu viață de sute de miliarde de ani. Pe de altă parte, se constată că nucleeele cu 2, 8, 20, 28, 50, 82 cît și cele cu 126... protoni sau neutroni sau particule din ambele specii prezintă o stabilitate crescută. La început, neînțelegîndu-se cauza acestei legiități, numerele respective au fost numite "numere magice". În legătură cu aceasta, este de notat că analiza răspîndirii elementelor în natură indică o dominanță a izotopilor stabili la nucleeele cu numere magice, ca de exemplu:



Astfel, izotopul $^{40}_{20}\text{Ca}$, un nucleu dublu magic, cu $Z=N$, este prezent printre ceilalți izotopi ai calciului natural într-o proporție mare, de 97 %. În schimb, izotopul $^{36}_{18}\text{Ar}$, la care, de asemenea, $Z=N$, are o răspîndire relativă de numai 0,3 % iar următorul izotop, $^{44}_{22}\text{Ti}$, nu este întîlnit în natură.

Existența numerelor magice indică o structură internă, specifică, a nucleului atomic. De aceea, se admite că nucleonii sînt distribuiți în nucleu pe învelișuri energetice, asemănător electronilor din atomi și că nucleonii cu energii apropiate formează pături (straturi) nucleare. Nucleeele cu pături neutronice și protonice complete corespund numerelor magice și sînt deosebit de stabile.

Din diferite calcule, rezultă existența și a altor numere

magice cum sînt 114, pentru neutroni, și 184 pentru protoni. Astfel de elemente, cu numere de protoni și de neutroni egale sau apropiate de 114 respectiv 184 au fost denumite "elemente supragrele", iar domeniul respectiv ca "nou domeniu de stabilitate relativă". Este probabil că aceste elemente supragrele să fie înglobate în structura nodurilor marini (concrețiuni metalifere). Identificarea și separarea lor nu va fi însă ușoară iar saltul spre regiunea nucleelor instabile 102-107 și sinteza succesivă a elementelor din noua insulă de stabilitate reprezintă una din căile de perspectivă a cercetărilor viitoare.

1.1. Clasificarea elementelor chimice

O primă clasificare a elementelor chimice a fost realizată de către Berzelius (1867) care împarte elementele cunoscute la timpul său în metale și metaloide, în funcție de capacitatea lor de a forma ioni pozitivi sau negativi. Această clasificare prezintă, însă, numeroase neajunsuri. Astfel, o serie de elemente, ca de exemplu, hidrogenul (H) și iodul (I), pot da naștere atât la ioni pozitivi cît și la ioni negativi (H^+ , H^- , I^- , I^+). Mai mult, există elemente cum sînt borul (B) și carbonul (C) care nu sînt susceptibile de a forma ioni simpli decît în condiții cu totul speciale. Astăzi, termenul de metaloid este perimat și nu mai este folosit; în locul său se utilizează cel de nemetal.

Cele mai multe elemente (peste 80) au caracter metalic manifestat prin proprietăți fizice și chimice comune, cum sînt: luciul metalic, proprietăți mecanice speciale (maleabilitate, ductilitate, tenacitate) conductivități termice și electrice ridicate, caracter electropozitiv etc.

Spre deosebire de metale, celelalte elemente nemetalice (nemetale și semimetale) cum sînt: gazele rare, hidrogenul, oxigenul, sulful, azotul, fosforul, arsenul..., carbonul, siliciul etc., au proprietăți diferite, opuse chiar. Ele sînt elemente slab electropozitive, adică manifestă electronegativitate ridicată. Se constată că elementele nemetalice se găsesc în partea din dreapta sus a sistemului periodic. Delimitarea între ele se face pe diagonala B-Te, așa cum se observă din tabloul 1.1.

Proprietățile fizice și chimice ale elementelor se modifică treptat cu creșterea numărului atomic, în perioade și grupe, către caracterul nemetalic, respectiv metalic, fără salturi la limita

dintre metale și nemetale. Elementele Be, B, Si, Ge, As, Sb, Te și At, situate pe diagonala de separare a metalelor de nemetale, prezintă atât caracter metalic cât și nemetalic ; ele se mai numesc și semimetale.

Tab.1.1.Poziția metalelor și nemetalelor în sistemul periodic^{*}

Grupa Perioada	I-A	II-A	III-A	IV-A	V-A	VI-A	VII-A	VIII-A
1	(H)	-	-	-	-	-	-	He
2	-	Be	B	C	N	O	F	Ne
3	-	-	Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	-	-	-	Ge	As	Se	Br	Kr
5	-	-	-	-	Sb	Te	I	Xe
6	-	-	-	-	-	Po	At	Rn
7	-	-	-	-	-	-	-	-

* Metalele se găsesc în stînga, jos, față de nemetale și semimetale.

Nemetalele și semimetalele care vor fi studiate în această parte a chimiei anorganice sînt situate în grupele principale III-A...VIII-A (0), inclusiv hidrogenul care este plasat în mod arbitrar în grupa I-A.

În raport cu clasificarea elementelor pe blocuri, nemetalele și semimetalele fac parte din blocul p, exceptînd hidrogenul care face parte din blocul s. Configurația electronică periferică a atomilor corespunzător este deci : ns^2np^{1-6} , adică :

III-A (B) : $2s^22p^1$; VI-A (O, S, Se, Te) : ns^2np^4 ;
 IV-A (C, Si) : ns^2np^2 ; VII-A (F, Cl, Br, I, At) : ns^2np^5 ;
 V-A (N, P, As, Sb) : ns^2np^3 ; VIII-A (grupa 0; He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) :
 $1s^2$; ns^2np^6

1.2. Electronegativitatea elementelor

Parametrul ce diferențiază calitativ proprietățile chimice ale nemetalelor de cele ale metalelor este electronegativitatea (X). Electronegativitatea este redată prin capacitatea unui atom sau a unei grupări de atomi de a atrage electroni din legătura chimică. Din acest punct de vedere, nemetalele sînt elemente puternic electronegative în timp ce metalele sînt elemente slab electronegative.

Există mai multe modalități de definire și exprimare a electronegativității și anume : electronegativitatea atomică, orbitală și de grup.

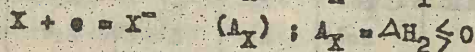
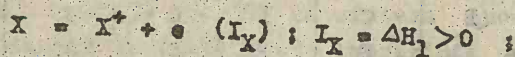
1.2.1. Electronegativitatea atomică

Electronegativitatea atomică se exprimă în diferite scări.

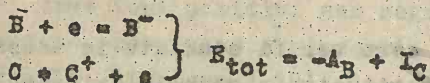
Scara Mulliken. Mulliken a stabilit o scară a electronegativității utilizând potențialul de ionizare (I_X) și afinitatea atomului X pentru electron (A_X), adică :

$$I_X = 1/2 (I_X + A_X)$$

ce caracterizează procesele :

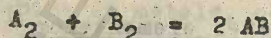


În cazul a doi atomi, B și C, formarea ionilor este însoțită de efectele energetice corespunzătoare :



Dacă $I_B - A_C = I_C - A_B$, sau $I_B + A_B = I_C + A_C$, cei doi atomi au aceeași electronegativitate. Dacă $I_B + A_B > I_C + A_C$, înseamnă că B este mai electronegativ decât C și se vor forma ionii B^- și C^+ și deci suma $I_B + A_B$ este o măsură a electronegativității. Întrucât afinitatea atomilor pentru electron se calculează destul de greu, nu se pot determina cu ușurință electronegativitățile tuturor elementelor astfel că această scară este destul de limitată în practică.

Scara Pauling. Pauling a construit scara electronegativității bazându-se pe determinări de entalpii de legătură (calculare și determinări termochimice). Astfel, pentru reacția :



posibilă din punct de vedere termodinamic, în care A_2 și B_2 sînt două molecule diatomice, iar AB este produsul de reacție, se constată că legătura A-B este mai puternică decât fiecare din cele două legături homonucleare, A-A și B-B. Cu alte cuvinte :

$$\Delta H_{A-B} > \Delta H_{A-A} \text{ sau } \Delta H_{B-B}$$

Pauling utilizează o relație empirică cu precizarea că inegalitatea

$$\Delta H_{A-B} > \frac{1}{2} (\Delta H_{A-A} + \Delta H_{B-B})$$

este redată sub forma unei egalități de forma :

$$\Delta H_{A-B} = \frac{1}{2} \Delta H_{A-A} + \Delta H_{B-B} + \Delta_{AB}$$

unde : Δ_{AB} este un termen de corecție. Pauling explică acest termen de corecție în funcție de două constante X_A și X_B , caracteristice celor doi atomi (valoarea $\Delta_{AB} \geq 0$). Dacă cei doi atomi sînt identici, $A=B$, atunci $\Delta_{AB} = 0$. Deoarece Δ_{AB} prezintă proprietăți de aditivitate, Pauling exprimă valoarea sa în funcție de electronegativitățile celor 2 atomi cu ajutorul relației :

$$\Delta_{AB} = \lambda (X_A - X_B)^2$$

unde λ = factor de proporționalitate a cărui valoare depinde de unitățile în care se exprimă entalpiile de legătură astfel dacă ΔH se exprimă în eV, atunci $\lambda = 1$ iar dacă se exprimă în kJ/mol, $\lambda = 96,5$ kJ (1 eV = $2,3 \cdot 10^4$ cal/mol ; 1 cal = 4,18 J ; 1 eV = $4,18 \cdot 2,3 \cdot 10^4$ J/mol și 1 eV = 96,5 kJ/mol).

Cunoscînd entalpiile de legătură ΔH_{AB} , ΔH_{A-B} și ΔH_{B-B} , se calculează mai întîi valoarea termenului de corecție Δ_{A-B} și apoi diferența $X_A - X_B$ cu ajutorul relației :

$$X_A - X_B = \sqrt{\frac{\Delta_{AB}}{\lambda}}$$

Cu Δ_{AB} exprimat în kJ, se obține :

$$X_A - X_B = 0,102 \sqrt{\Delta_{AB}}$$

Fixînd arbitrar valoarea electronegativității unui atom (ca de exemplu $X_H = 2,1$ sau $X_H = 1$), se poate calcula electronegativitatea oricărui element. Mai jos se dă un exemplu de astfel de calcul, prin utilizarea reacției de formare a HF:



pentru care se cunosc : $\Delta H_{H-H} = -432$ kJ ; $\Delta H_{F-F} = -155$ kJ ;

$\Delta H_{H-F} = -565$ kJ. Cu aceste date se calculează Δ_{HF} , adică :

$$\Delta_{HF} = \lambda (X_F - X_H)^2 = \Delta H_{H-F} - \frac{1}{2} (\Delta H_{F-F} + \Delta H_{H-H}) = 272 \text{ kJ}$$

Deci : $X_F - X_H = 2,8$ și $X_F - X_H = 1,7$. Astfel $X_F = 3,8$.

Scara Allred-Rochow. Potrivit acestui mod de exprimare, electronegativitatea se calculează pe baza relației :

$$X = \frac{0,0359 \cdot Z_{ef}}{r^2} + 0,744$$

unde : Z_{ef} = sarcina nucleară efectivă a atomului , $Z_{ef} = Z - \sigma$;

σ este constanta de ecran care crește cu creșterea lui Z și cu electronegativitatea periferiei vor fi din ce în ce mai mult protejați împotriva

atrăciei exercitate de nucleu. În acest scop, electronii se divid în grupuri de orbitali pentru care valoarea σ apare ca fiind suma următoarelor contribuții :

- zero : din partea oricărui grup de orbitali din afara celui considerat ;
- 0,35 (în cazul orbitalului $1s$ contribuția este 0,3) pentru fiecare electron din grupul de orbitali considerat ;
- 0,85 : din partea fiecărui electron din nivelul imediat inferior (mai aproape de nucleu, de rang $n-1$) ;
- 1,0 : pentru fiecare electron din nivelele profunde ale atomului (de rang $n-2$).

Exemplu de calcul al electronegativității în scara Allred-Rochow pentru siliciu :

- configurația electronică : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$
($n-2$)($n-1$) (n)

-valoarea σ va fi : $\sigma = 3,0,35 + 8,0,85 + 2,1 = 9,85$

Astfel , $Z_{ef} = Z - \sigma = 14 - 9,85 = 4,15$; cu $r_{Si} = 1,17 \text{ \AA}$, electronegativitatea va fi $X_{A-R} = 0,359 \cdot 4,15 / 1,17^2 + 0,744 = 1,832$. În scara Pauling, $X_{Si} = 1,8$. Mai jos se dau câteva valori ale electronegativității atomilor în cele două scări, Pauling și Allred-Rochow :

Scara Pauling	Element	F	O	Cl	N	Br	S	I	C	H	Zn	Ca
	X_p	4,0	3,5	3,03	3,0	2,8	2,52	2,52	2,52	1,1	1,6	1,0

Scara A-R	Element	F	O	Cl	N	Cl	Ga	Ge	Sb
	X_{A-R}	4,1	3,5	2,8	3,07	2,83	1,82	2,02	1,8

Electronegativitatea elementelor scade în grupele principale o dată cu creșterea numărului atomic Z și crește în perioade în funcție de același parametru. Deci elementele nemetalice cele mai electronegative (cu $X > 2,1$) sînt halogenii, O , S etc . Faptul că nemetalele au capacitatea de a atrage electroni din legătura chimică înseamnă că acestea au tendința pronunțată de a se reduce. Deci , calitativ, caracterul oxidant al nemetalelor este proporțional cu valoarea electronegativității. Cei mai puternici oxidanți sînt : halogenii (în ordinea $F > Cl > Br > I$), apoi oxigenul, sulfură etc. Pe măsura scăderii electronegativității, și în raport și de caracterul redox al partenerului de reacție, nemetalele pot manifesta și caracter reducător. Este cazul elementelor S, Se, C, Si, P etc. În același sens, cunoașterea electronegativității elementelor dintr-un compus permite evaluarea gradului de covalență sau electrovalență al legăturilor chimice.

Electronegativitatea orbitală

În evaluarea electronegativității atomilor trebuie să se țină deosebit de natura orbitalului pe care-l părăsește electronul cit și de cel în care ajunge electronul. Energia inițială va fi determinată nu de nivelul dat de numărul cuantic principal, n , ci de orbitalul, sau mai corect de termenul spectral (microstarea) din atom. Nivelul de sosire al electronului va fi determinat tot de o microstare (locul unde se află electronul în structura compusului format) ce va fi condiționată de simetria orbitalului hibrid sau atomic pur. Pe această bază, dezvoltând concepția lui Mulliken, Hinze și Jaffe determină electronegativitatea orbitală plecând de la termenul spectral specific unei configurații, deci de la o microstare. De exemplu, pentru carbon, potențialul de ionizare al termenului $3p_0$ cu configurația electronică $2s^2 2p^2$ va fi diferit de cel al termenului $5s_2$ ($1s^1 2p^3$). Pe de altă parte, o configurație de valență este constituită din mai multe nivele, iar energia ei va fi dată de contribuția tuturor termenilor cu o rată proporțională cu numărul microstărilor. Astfel, pentru carbon, energia configurației de bază ($s^2 p^2$) va fi :

$$E_t = 1/15 E(^1S) + 5 E(^1D) + 9 E(^3P)$$

Electronegativitatea carbonului pentru configurația $s^2 p^2$ este 12,4 eV. Pentru o configurație spp, îndepărtarea unui electron din s va necesita o energie de 29,9 eV, iar cea a unui electron din p, o energie de doar 11,6 eV. Așa dar, electronegativitatea orbitală variază în funcție de tipul de hibridizare și deci de caracterul relativ de orbital s sau p al orbitalului hibrid. În acest sens, se constată că electronegativitatea orbitalului p crește după promovarea unui electron din s într-un orbital p semiocupat datorită penetrării puternice a orbitalului s. Pentru atomul de azot, digonal, sp (în nitrili), caracterul puternic s al hibridului explică valoarea mare a electronegativității orbitale în timp ce la atomul de azot hibridizat trigonal (sp^2), ca cel în piridină, electronegativitatea scade o dată cu descreșterea caracterului de orbital s. În consecință, hibridul tetraedric sp^3 al atomului de azot va avea electronegativitatea orbitală cea mai mică.

Electronegativitatea de grup

În multe cazuri, este necesară cunoașterea electronegativității unor grupuri de atomi. În acest sens, au fost propuse mai multe ecuații pentru calcularea electronegativității de grup. Astfel, W. Gordy calculează electronegativitatea de grup din date termochimice pe baza relației :

$$X_G = 0,31 (n+1)/r + 0,5$$

unde : n= numărul de electroni de valență ai atomului ;
r= raza covalentă a atomului (Å).

J.K.Wilmshurst modifică relația lui Gordy prin înlocuirea lui n cu n^{π} calculat cu ajutorul ecuației :

$$n^{\pi} = (n-m) + \frac{2.m.X_A}{X_A + X_X} - \frac{S.X_A}{X_A + X_X}$$

unde : n= numărul de electroni de valență ai atomului X, utilizați în gruparea de atomi R ;

S= numărul de electroni deplasați spre sau de la atomul X, sau numărul structurilor de rezonanță care contribuie la hibridul de rezonanță $RX^{-}A^{+}$, $RX^{+}A^{-}$.

Astfel, ecuația lui Gordy devine :

$$X_W = X_{XR} = 0,31(n^{\pi} + 1)/r + 0,50$$

unde r= raza covalentă a atomului X.

În tabelul 1,2 se prezintă electronegativitățile X_W alături de valorile electronegativităților orbitale X_G , utilizate în vederea calculării electronegativității de grup.

Tab.1.2. Valori ale X_W și X_G pentru o serie de grupări

Grupa	X_W	Grupa	X_W	Atom	X_G
-CH ₃	2,63	-COOOH	2,84	H	2,17
-CH=CH ₂	3,06	-COO ⁻	2,94	C	2,52
-C=CH	3,29	-OH	3,89	N	3,01
-C ₆ H ₅	3,13	-NH ₂	3,40	O	3,47
-CCl ₃	3,03	-NO ₂	3,45	F	3,94
-CN	3,17	-SiF ₃	2,15	P	2,19
-CH ₂ Cl	2,74	-PH ₂	2,20	S	2,58

Potrivit principiului egalizării electronegativităților, când doi sau mai mulți atomi de electronegativitate diferită se combină pentru a forma o moleculă neutră, aceștia capătă aceeași electronegativitate (de valoare intermediară).

1.3. Stările de oxidare ale atomilor nemetalici. Tipuri de legături chimice

Cu excepția hidrogenului, care este plesat în mod arbitrar în grupa a I-A ($1s^1$) și a heliului (grupa a VIII-A, sau 0), cu structura electronică $1s^2$, celelalte nemetale și semimetale se caracterizează prin aceea că electronul distinctiv de pe orbitalul de valență este de tip "p" (blocul p).

Spre deosebire de metale care funcționează, de regulă, în stări de oxidare pozitive, nemetalele - elemente cu electronegativități ridicate ($X > 2,1$) vor forma în primul rând compuși în stări de oxidare negative - consecință a tendinței atomilor lor de a accepta unul sau mai mulți electroni pentru a trece în configurații electronice stabile. Aceste stări de oxidare negative se manifestă îndeosebi în compușii lor cu elemente electropozitive (hidrogenul și metale), ca de exemplu :

H : -I (NaH) ;

X(halogeni) : -I (MX) ;

O, S : -I, -II (M_2O , M_2O_2 , M_2S , M_2S_2) ;

N, P, As : -III, -II (NH_3 , H_2N-NH_2 , PH_3 , P_2H_4 , Ca_3N_2 etc).

În combinațiile lor cu alte nemetale puternic electronegative, nemetalele funcționează și în stări de oxidare pozitive, formând compuși cu caracter covalent, ca de exemplu :

H : +I (H_2O , H_2O_2) ;

X : +I, +III, +IV, +V, +VI, +VII (X_2O ... X_2O_7) ;

O : +II (F_2O) ;

S : +II, +IV, +V, +VI (H_2SO_2 , H_2SO_3 , $H_2S_{nO_6}$, H_2SO_4 etc) ;

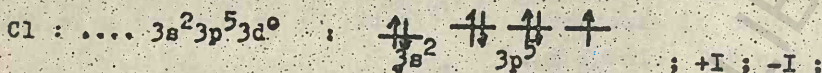
N, P, As; +III, +V (N_2O_3 , N_2O_5 ... As_2O_3 , As_2O_5) ;

C, Si : +II, +IV (CO , CO_2 , SiO_2 etc).

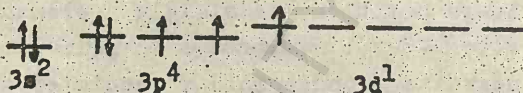
Stările de oxidare pozitive, superioare, se manifestă în pregnanță începînd cu elementele din perioada a 3-a, odată cu apariția orbitalilor d (liberi) care permit promovarea electronilor din orbitalul s sau p și participarea orbitalilor d la formarea legăturilor chimice. De exemplu :

-atomul de fluor cu configurația electronică $2s^2 2p^5$, ce corespunde unui singur electron necuplat, în absența orbitalilor d, nu poate forma decît o singură legătură covalentă sau o singură electrovalență (starea de oxidare -I) ;

În schimb $F : 2s^2 2p^5$; $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow$
 În schimb, clorul, bromul și iodul, care conțin și orbitale d vacante, se pot implica la formarea legăturilor chimice și prin intermediul orbitalelor d, în urma unor promovări ale electronilor din orbitalul s sau p :



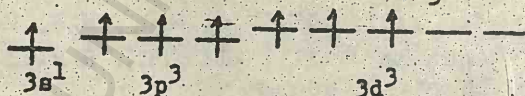
În urma unor promovări vom avea :



(starea de oxidare +III, cu geometrie pseudo-tetraedrică, ClO_2^-) ;



(starea de oxidare +V , ClO_3^-) ;



(starea de oxidare +VII, ClO_4^-)

În mod analog, se pot explica stările de oxidare superioare și în cazul altor elemente (S, P etc).

Starea de oxidare este definită ca fiind numărul total de electroni care participă la formarea legăturilor chimice. Ea nu trebuie confundată cu numărul maxim de covalențe sau electrovalențe pe care îl poate avea un anumit atom. De exemplu, atomul de azot, situat în grupa a V-A, perioada a 2-a, cu configurația electronică periferică $2s^2 2p^3$, poate forma maximum 4 covalențe dintre care 3 legături σ plus o legătură dativă datorită perechii de electroni neparticipanți (NH_4^+ , NR_4^+ etc) sau alte combinații între legăturile σ și π , cum ar fi o legătură σ + 2 legături π + o pereche de electroni neparticipanți (- $C \equiv N:$, $:N \equiv N:$) etc. Pe această bază, un compus de tipul NX_5 , cu X= atom de halogen, nu poate exista.

Starea de oxidare a atomului de azot este însă diferită de numărul maxim de covalențe. Astfel, pentru numărul maxim de covalențe egal cu 4, starea de oxidare are valoarea +V deoarece la formarea celor 4 covalențe participă toți cei 5 electroni periferici ai atomului de azot. În schimb, atomul de fosfor, din aceeași grupă cu azotul, care posedă și orbitale d vacante, $3s^2 3p^3 3d^0$, poate forma 5

sau chiar 6 covalențe prin promovarea unui electron în 3d și, apoi, prin participarea unor orbitali hibridi sp^3d sau sp^3d^2 la formarea covalențelor. În consecință, fosforul poate forma specii chimice de forma PO_4^{3-} , PX_5 sau $[PX_6]^-$, corespunzătoare numărului de 5 și 6 covalențe. În toți acești compuși, ca și în cazul atomului de azot, fosforul funcționează, însă, în starea de oxidare +V.

Practic, cu excepția fluorului și a unor gaze rare, He, Ne, Ar, nemetalele și semimetalele prezintă stări de oxidare multiple. Starea de oxidare minimă (negativă) care se întâlnește în compuşii cu hidrogenul și cu metalele, este de regulă egală cu diferența $8-N$, unde N =numărul grupei :

X (halogeni) : $8-7=1$ (-I); N, P, As, Sb, Bi : $8-5=3$ (-III) ;
O, S, Se, Te, Po : $8-6=2$ (-II); C, Si, Ge : $8-4=4$ (-IV)

Starea maximă de oxidare (de regulă pozitivă) este egală cu numărul grupei (cu excepția fluorului și oxigenului), ca de exemplu:

Cl, Br, I : +VII ; S, Se, Te, Po : +VI ;
N, P, As, Sb, Bi : +V ; C, Si, Ge : +IV ; B : +III.

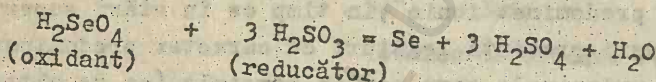
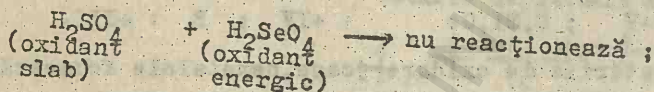
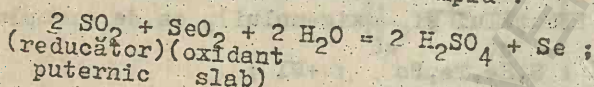
În general, în stările de oxidare joase, nemetalele formează compuşii cu caracter predominant ionic, în timp ce în stări superioare de oxidare, compuşii prezintă legături cu caracter predominant covalent. În grupele principale care conțin nemetale (ca de altfel și în cazul metalelor din grupele principale-cu excepția celor din I-A și II-A), stabilitatea stării maxime de oxidare scade odată cu creșterea numărului atomic Z al elementului, datorită accentuării penetrației orbitalilor s odată cu creșterea lui Z . În acest fel, orbitalii s , care penetrează mult mai puternic decât cele p sau d (orbitalii d , practic, nu penetrează) se implică din ce în ce mai greu la formarea legăturilor chimice cu partenerii de reacție ai nemetalelor. Cu alte cuvinte, odată cu creșterea lui Z , electronii din orbitalul s tind să se transforme într-o pereche inertă. De exemplu, dacă la atomii de N, P, As și Sb, compuşii cei mai stabili corespund stării de oxidare maxime +V, în cazul Bi, ei corespund stării minime de oxidare, adică +III. În consecință, caracterul oxidant al compuşilor acestor elemente în starea maximă de oxidare +V variază conform seriei :

N(V) P(V) As(V) Sb(V) Bi(V)

În adevăr, ionul bismutat, BiO_3^- , este un oxidant mult mai energetic decât ionul nitrat, NO_3^- . De fapt, nitratii metalici manifestă caracter oxidant numai în topitură, în timp ce bismutatii metalici reac-

ționează chiar și cu reducători mai slabi în soluție apoasă. În mod corespunzător, stabilitatea stării minime de oxidare (pozitivă sau negativă) scade în grupele principale odată cu creșterea lui Z, datorită scăderii tendinței atomilor de a accepta electroni. Așa, de exemplu, H_2Te , SbH_3 , SiH_4 , se descompun relativ ușor (chiar spontan) deoarece manifestă caracter puternic reducător.

Simpla cunoaștere a variației stabilității stărilor de oxidare ale elementelor permite prevederea sensului unei reacții dintre compuşii nemetalelor sau cu cei ai metalelor. Astfel, în grupa s VI-A, sulfură formează compuşii cei mai stabili în starea de oxidare maximă, +VI, în timp ce la Se și Te, din aceeași grupă, compuşii stabili corespund stării de oxidare +IV. Cu alte cuvinte, compuşii cu S(IV) manifestă caracter reducător mult mai pronunțat decât cei cu Se(IV) sau Te(IV). Pe această bază se poate interpreta evoluția unor sisteme de reacție, ca de exemplu :

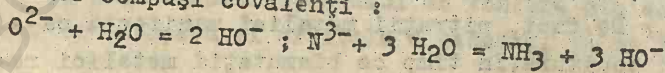


1.4. Compuşi ionici și covalenți în seria nemetalelor

Corelația dintre structura și proprietățile compuşilor nemetaliici se bazează pe cunoașterea următoarelor aspecte :

- ansamblul stărilor de oxidare ale elementului și stabilitatea lor relativă ;
- tipurile de ioni simpli și de compuşi pe care-i formează ;
- tipurile de legături covalente (σ și π p-p sau π d-d) ;
- numărul maxim de covalențe ;
- numărul de coordinare al atomului central față de alți atomi ;
- geometria moleculelor ;
- simetria cristalelor ionice, covalente sau moleculare.

Numai elementele puternic electronegative, cum sînt halogenii, formează ioni (anioni) stabili atît în soluție apoasă cît și în stare solidă. Aceștia sînt de forma ionilor halogenură, X^- . Celelalte nemetale, și în mod special O, N, S, C, Si, formează anioni simpli O^{2-} , N^{3-} , S^{2-} , C^{4-} , Si^{4-} , cunoscuți, și deci stabili, numai în stare solidă ; în soluție apoasă, aceștia hidrolizează puternic cu formarea unor compuşi covalenți :

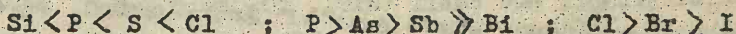


Tendința atomilor nemetalici de a forma legături covalente (σ + π), numărul maxim de covalențe și numărul de coordinare față de anumiți atomi din înconjurarea chimică respectivă, depind de structura electronică periferică a acestora. Astfel, elementele din perioada a 2-a, care posedă în stratul periferic numai 4 orbitali atomici (unul s și trei p) formează maximum 4 covalențe. În astfel de compusi, numărul maxim de coordinare față de H, F și O este 4; de exemplu: $[\text{BH}_4]^-$, BF_4^- , $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$, CH_4 , CF_4 etc. În structura moleculară a acestor compusi, nemetalul poate forma slături de legături σ și legături π p-p; geometria moleculelor va fi determinată de tipul de hibridizare a atomului central sau ea rezultă din considerațiile teoretice ale modelului lui Gillespie (VSEPR):

- structură liniară: BeX_2 (vap.); C_2H_2 , CO_2 - hibridizare liniară (s);
- structură trigonală: BF_3 , C_2H_4 , CO_3^{2-} , NO_3^- , NO_2 - hibridizare sp^2 ;
- structură tetraedrică: BH_4^- , BF_4^- , CH_4 , CX_4 , NH_3 , NH_4^+ , H_2O , ce corespunde unei hibridizări de tip sp^3 .

Legăturile π p-p se formează prin suprapunerea orbitalilor p_x și p_y ai atomului central, cu orbitalii p, de simetrie corespunzătoare, și partenerului.

Elementele perioadelor superioare, a 3-a și a 4-a etc., prezintă în stratul de valență, pe lângă orbitalii s și p, și 5 orbitali de tip d. Acest fapt face posibilă promovarea electronilor din s sau p în d și formarea unui număr mai mare de covalențe, 5 sau 6, de tip σ sau π și π p-d. Atomul central poate prezenta tipuri de hibridizări superioare (sp^3d , sp^3d^2 , sp^3d^3 sau $\text{sp}^3\text{d}^2\text{f}$). Este cazul elementelor din cea de a treia perioadă (Si, P, S, Cl) pentru care numărul maxim de covalențe poate fi 4, 5, 6, 7 (SiF_4 , PO_4^{3-} , PX_5 , $[\text{PX}_6]^+$, $[\text{SiF}_6]^{2-}$, ClO_4^-). Tendința elementelor de a forma legături π p-d se discută în funcție de poziția elementului în sistemul periodic; ea scade odată cu creșterea volumului atomic al elementului central. Acesta este motivul pentru care atomul de siliciu, practic, nu formează legături π p-d, astfel că anionul ortosilicat, SiO_4^{4-} , prezintă o structură tetraedrică pe baza celor 4 legături σ (sp^3). În acest fel, tendința elementelor de a forma legături π , deci și tăria lor, variază astfel:



Geometria moleculelor depinde de natura atomului central și de starea sa de hibridizare. Astfel, anionii SiO_4^{4-} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , ClO_4^- au structură tetraedrică (sp^3); specia PX_5 - bipiramidal trigonală

(sp^3d); SiF_6^{2-} , PX_6^- , SF_6 - octaedrică (sp^3d^2).

Începînd cu perioada a 5-a (Sb, Te, I, Xe), tendința elementelor nemetalice (cu volume atomice din ce în ce mai mari) de a forma legături π p-d scade puternic, astfel că acestea vor forma în mod preferențial legături σ corespunzătoare unor compusi cu numărul maxim de coordinare (diferit) față de atomii de F, O, ca de exemplu: $[Sb(OH)_6]^-$, $Te(OH)_6$, XeO_6^{4-} , IF_7 . În cazul iodului, oxoacidul corespunzător stării de oxidare +VII este de forma $IO(OH)_5$ sau H_5IO_6 (acid paraperiodic), cu geometrie octaedrică (sp^3d^2) și nu de forma orto-, $I(OH)_7$, datorită volumului mult mai mare al ionului hidroxid.

2. Răspîndire în natură. Metode generale de obținere a nemetalelor

În general, distribuția elementelor în natură este privită atît în profunzimea globului terestru - împărțit în geosfere (lito-, hidro- și biosferă) cît și în atmosferă, care se limitează la circa 70 km altitudine.

Dintre elementele cele mai răspîndite în scoarța terestră, se notează:

O_2 : 49 % ; H_2 : 0,15 % ;
 Si : 27,6 % ; P : 0,12 % ;
 C : 0,35 % ; S : 0,10 % etc.
 Cl_2 : 0,2 %

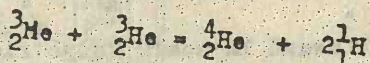
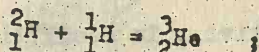
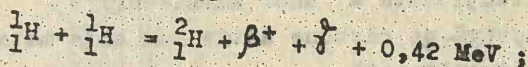
Majoritatea elementelor din scoarța terestră și din atmosferă se află aproape în totalitate sub formă de combinații chimice și doar cîteva în stare necombinată (N, C, O). Dintre nemetale, cele mai slab electronegative (gaze rare, C, N, O, S) apar în natură stît sub formă de combinații cît și în stare liberă. Nemetalele puternic electronegative (halogeni, Si, P) se găsesc în natură numai sub formă de combinații.

Sub formă combinată, nemetalele se întîlnesc în natură alături de metale sub formă de minerale de natură anorganică sau organică. După compoziția lor, mineralele anorganice se clasifică în:

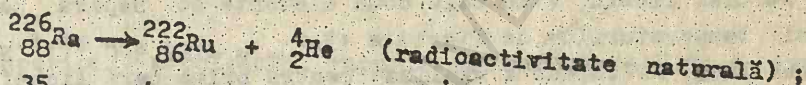
- elemente native (libere, necombinate) și compusi intermetalici (S, C, Hg, Au, Ag);
- oxizi, simpli sau dubli ($SiO_2, CO_2, Fe_2O_3, SnO_2$ etc.);
- halogenuri ($CaF_2, NaCl, NaI, KCl$, etc.);
- sulfuri ($FeS_2, CuFeS_2, HgS, ZnS, PbS$ etc.);
- săruri ale acizilor oxigenați: carbonați, nitrați, fosfați, silicați, sulfati, polisilicați etc. ($CaCO_3, MgCO_3, FeCO_3, NaNO_3$,

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, BaSO_4 , $(\text{Na}_2\text{SiO}_3)_n$ etc.

În privința compoziției izotopice a elementelor, aceasta se schimbă în funcție de posibilitatea producerii unor reacții nucleare în scoarța terestră sau în Univers (în special în interiorul soarelui și al stelelor etc). Astfel, prezența heliului în scoare se explică pe baza unor reacții de fuziune :



De asemenea, modificarea compoziției izotopice a elementelor din scoarța terestră poate fi cauzată și de dezintegrările radioactive nucleare (α , β și γ) :

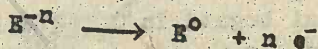


Metode generale de obținere a nemetalelor

În principiu, elementele chimice pot fi obținute prin două tipuri de metode : 1. fizice și 2. chimice.

Obținerea elementelor care se găsesc în natură în stare liberă, nativă (necombinată) constă în efectuarea unor procese fizice de separare (metode fizice).

Nemetalele puternic electronegative, halogeni, siliciu, care se găsesc în natură numai sub formă de combinații, în stări de oxidare negative (X^-) cît și cele care se pot găsi și sub formă de compuși, alături de starea liberă (O_2 , N_2 , S), se obțin prin metode oxidative care se bazează pe procesul :



În cazul nemetalelor și semimetalelor care se găsesc în natură în compuși în stare de oxidare pozitivă ($\text{P} - \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{I}_2 - \text{NaIO}_3$, $\text{Si} - \text{SiO}_2$ etc) metodele de obținere se referă la realizarea unor procese de reducere, ca și în cazul metalelor.

Oxidarea poate fi realizată fie prin simpla descompunere termică a unor compuși slab exotermi (cazul oxigenului și azotului) fie cu ajutorul oxidanților chimici (oxidare chimică) sau pe cale electrochimică (oxidare anodică, electroliză).

2.1. Metode fizice de obținere a nemetalelor

Obținerea nemetalelor prin metode fizice implică realizarea unor operații de separare a elementelor dintr-un amestec omogen sau heterogen în care acestea se găsesc în natură. Asemenea operații de separare se bazează pe :

- distilarea fracționată a unor amestecuri ;
- adsorbția selectivă pe cărbune activ sau alte materiale ;
- cristalizare fracționată ;
- extracție cu solvenți selectivi , în condiții speciale de temperatură și presiune .

Distilarea fracționată se utilizează la scară industrială pentru obținerea azotului, oxigenului și gazelor rare , și se bazează pe diferența dintre punctele de fierbere ale componentilor amestecului de separat. Astfel, se obține azot și oxigen prin distilarea fracționată a aerului lichid, când cele două elemente se separă pe baza diferenței temperaturilor de fierbere : $t.f.O_2 = -182,9^{\circ}C$; $t.f.N_2 = -195,7^{\circ}C$. În anul 1895, K.V.Linde a realizat pentru prima oară lichefierea aerului, în prealabil comprimat, folosind efectul Joule-Thompson, adică detenta fără lucru mecanic exterior. În 1900 G.Claude imaginează detenta cu lucru exterior pentru a provoca apoi lichefierea aerului sub presiune.

Distilarea fracționată constă dintr-o succesiune de evaporări și condensări în cursul cărora cele două componente se separă unul de celălalt. Din diagrama de echilibru a sistemului N_2-O_2 , fig.2.1. se constată că lichidul se concentrează pe parcursul distilării în componentul mai greu volatil (O_2) iar vaporii în componentul mai volatil (N_2). De exemplu, la $-192^{\circ}C$, compoziția fazei gazoase este : 80 % N_2 și 20 % O_2 iar cea a fazei lichide, mai bogată în O_2 este : 52 % N_2 și 48 % O_2 . Schița unei instalații de distilare fracționată (rectificare) a aerului lichid este prezentată în fig.2.2. Astfel, se observă că din aerul lichid, care se găsește în vaporizatorul 1, amestecul de vaporii N_2-O_2 circulă spre partea superioară a coloanei, întâlnind, în contracurent, aerul lichid care circulă de sus în jos. La contactul dintre lichid și vaporii, din vaporii se condensează componentul mai greu volatil (O_2) iar din lichid se evaporă componentul mai volatil (N_2). În acest fel

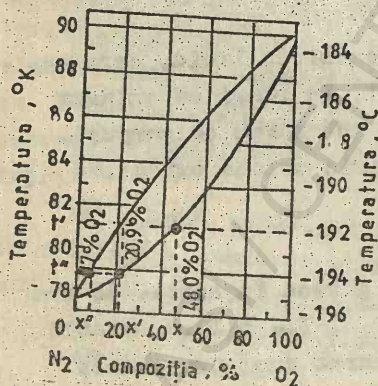


Fig.2.1. Diagrama de echilibru N_2-O_2

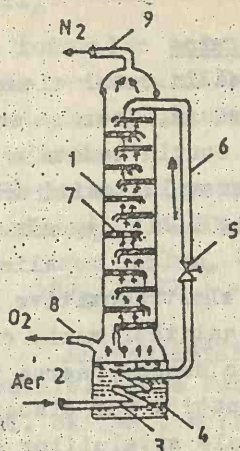


Fig. 2.2. Schema unei instalații de distilare a aerului

1.corpul coloanei;2.admisia aerului purificat;3.serpentină;4.vaporizator;5.ventil de destindere ; 6.conductă ; 7.talere ; 8.evacuarea oxigenului separat;9.evacuarea azotului separat.

la partea superioară a coloanei, vaporii se concentrează în N_2 iar în partea inferioară - în O_2 . În același timp, oxigenul se îmbogățește și în gaze rare - componentele mai grele (Kr și Xe) iar azotul - în componentele mai ușoare (He, Ne, Ar). Ulterior, separarea gazelor rare se realizează prin adsorbție pe cărbune activ.

Metoda extracției se aplică în vederea obținerii sulfului din zăcăminte native. Extracția sulfului se realizează prin simpla topire sau cu vapori de apă sub presiune.

Extracția prin topire (metoda calcheronilo) folosește cuptoare cu plan înclinat, în care, prin încălzirea minereului, sulful se separă de steril prin topire și se scurge în bazine de cristalizare.

Pentru obținerea sulfului din zăcăminte care se găsesc la mari adâncimi, se folosește metoda sondelor (procedeu Frasch). O asemenea sondă este formată din trei tuburi concentrice : fig.2.3.

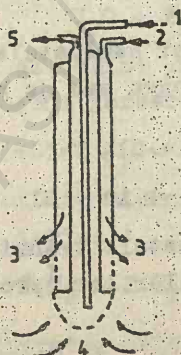


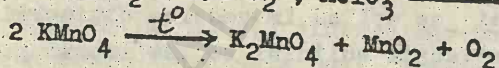
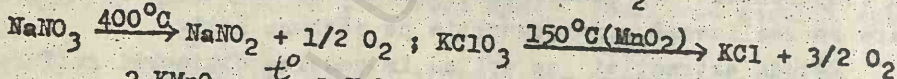
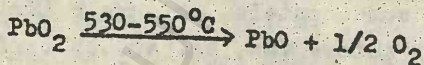
Fig. 2.3. Obținerea sulfului prin metoda sondelor

1.admisia aerului comprimat; 2.admisia aburilor supraîncăliți;3.rocă cu sulf nativ;4.colectarea sulfului topit;5.evacuarea sulfului topit.

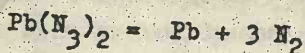
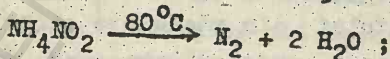
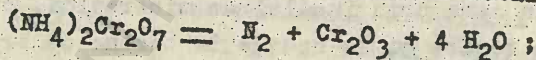
In acest fel, sulful topit este adus la suprafață prin tubul 2 sub
ma unui produs de puritate de 95 %.

2.2. Metoda descompunerii termice

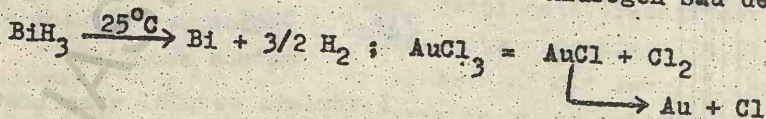
Metoda descompunerii termice se aplică în cazul elementelor care formează compusi cu stabilitate termică redusă, deci cu entalpii mici de formare. Este cazul unor combinații ce conțin nemetale și metale cu reactivitate, relativ, redusă, ca de exemplu :oxizi (HgO , Ag_2O) hidruri (BiH_3 , SiH_4), halogenuri (AuCl_3 , AgCl , TiI_4), săruri ale acizilor oxigenați (KClO_3 , NaNO_3 , KMnO_4 etc.), azide metalice ($\text{Pb}(\text{N}_3)_2$), combinații complexe ale unor metale slab electropozitive etc. Astfel, se poate obține în laborator, în cantități mici, oxigenul și azotul. De exemplu, oxigenul se obține prin descompunerea termică a unor oxizi sau săruri ale acizilor oxigenați : vor disocia ușor acei oxizi caracterizați prin valori mici ale entalpiilor de formare $\Delta H_f(\text{oxid})$, la o temperatură la care presiunea parțială a oxigenului este mai mică decât 0,2 Atm (presiunea parțială a oxigenului din aerul atmosferic) :



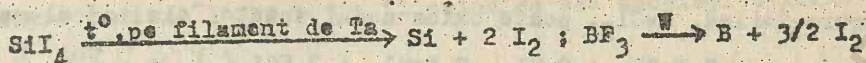
Azotul se obține prin descompunerea termică a nitritului de amoniu, a dicromatului de amoniu și a azidelor metalice :



Hidruurile și halogenurile unor metale și semimetale se descompun, de asemenea, ușor, cu eliberare de hidrogen sau de halogeni :

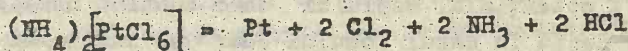


Unele semimetale (Si, B), ca și o serie de metale tranzitionale, se purifică prin descompunerea termică a iodurilor lor (procedeul Van Arkel-De Boer) :



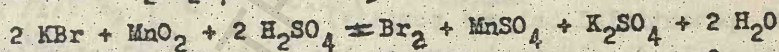
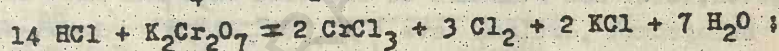
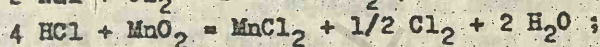
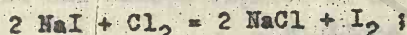
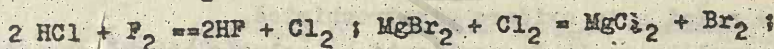
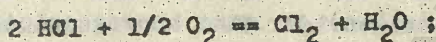
Formarea iodurilor are loc la temperaturi de circa 600-800°C iar disocierea lor termică la 1200-1400°C. Elementul semimetalic sau metalic se depune pe un filament de Ta sau W încălzit electric într-o incintă vidată.

O serie de combinații complexe ale metalelor slab electropozitive, se descompun termic, cu formare de nemetale și metale :

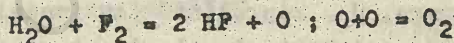
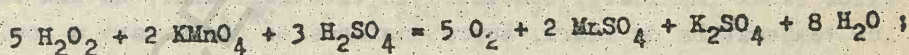


2.3. Obținerea nemetalelor prin oxidare chimică

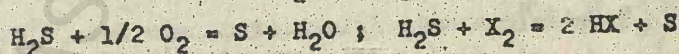
Nemetalele care formează compuși în stări de oxidare negative (halogeni, oxigen, sulf) se obțin prin oxidare chimică. Astfel, halogenii, cu excepția fluorului (oxidantul chimic cel mai energic) se obțin prin oxidarea combinațiilor care conțin anionul X^- , cu diferiți agenți oxidanți ca halogeni mai activi, oxigen, ozon, compuși cu caracter oxidant (MnO_2 , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KBrO_3 , KClO_3 etc) :



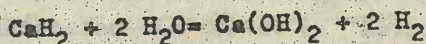
Oxigenul poate fi obținut prin oxidarea anionului O_2^{2-} cu KMnO_4 sau prin oxidarea apei cu fluor gazos :



Sulful se obține prin oxidarea hidrogenului sulfurat cu oxigen sau cu halogeni (arderea H_2S în O_2 sau X_2):

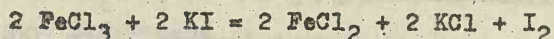


În mod asemănător, hidrogenul se formează prin oxidarea ionului H^- din hidruri ionice :

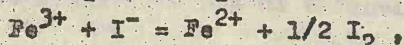


Posibilitatea obținerii nemetalelor prin oxidare chimică se fundamentează pe baza potențialelor standard de electrod. De exemplu,

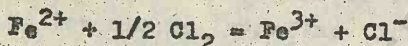
clorura ferică, FeCl_3 , poate oxida numai ionul I^- la iod elementar:



Aceasta, deoarece între cele două cupluri redox, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ($\mathcal{E}_1^0 = +0,77 \text{ V}$) și $\text{I}_2/2\text{I}^-$ ($\mathcal{E}_2^0 = +0,53 \text{ V}$), este posibilă reacția :



iar tensiunea electromotoare a pilei asociate acestui proces redox este pozitivă , $E = 0,77 - 0,53 = 0,24 \text{ V}$. În cazul ionului Cl^- (ca și pentru Br^- și F^-) potențialul cuplului care conține nemetalul este mult mai pozitiv decât în cazul iodului ,dar și mult mai pozitiv decât cel al ferului și, în consecință, ionul Fe^{3+} este un oxidant mai slab decât Cl_2 (Br_2 sau F_2). În aceste cazuri, are loc ,mai curînd, reacția inversă, adică :



2.4.Obținerea nemetalelor prin oxidare electrochimică (electroliză, oxidare anodică).

Această metodă se aplică în vederea obținerii nemetalelor puternic electronegative (halogeni, oxigen) dar și a hidrogenului. Fluorul se obține numai prin oxidare electrochimică.

Electroliza poate fi realizată în soluție apoasă sau în topitură (în cazul fluorului -numai în topitură).

Descărcarea ionilor negativi, la anod, se face cu atît mai ușor cu cît potențialul său standard de electrod este mai mic. În cazul ionilor halogenură ,ordinea este : I^- , Br^- , Cl^- , F^- (ionul fluorură necesită potențialul cel mai pozitiv).

Procesele de electrod care au loc în timpul electrolizei depind de o serie de factori ca :valorile potențialelor standard ale cuplurilor redox implicate, concentrația electrolitului, natura electrozilor, temperatura de lucru, supratensiunea de descărcare a ionilor etc. Tensiunea de descompunere, U_d , reprezintă tensiunea care trebuie aplicată pentru ca descărcarea ionilor la electrozi să se facă în mod continuu. Ea se calculează cu ajutorul relației :

$$U_d = E_p + \eta$$

unde E_p = tensiunea de polarizație ; η = supratensiunea totală (V).
Deoarece $E_p = \mathcal{E}_{\text{ox}} - \mathcal{E}_{\text{red}}$, rezultă că tensiunea necesară desfășurării procesului de electroliză trebuie să fie mai mare decât E_p . Deci cationii și anionii se descarcă la valori ale potențialelor diferite de cele de echilibru. Diferența $\mathcal{E}_{\text{descărc.}} - \mathcal{E}_{\text{echil.}}$ poartă numele

de supratensiune, care poate fi catodică sau anodică. Evident că $\eta_c < 0$ iar $\eta_a > 0$. Supratensiunea își are originea în faptul că la descărcarea unui ion, în afara procesului elementar de oxidare sau reducere la electroni, apar și alte etape dintre care cea care decurge cu viteza cea mai mică determină cinetica procesului global. Aceasta echivalează cu un consum suplimentar de energie.

Pentru electroliza, în soluție apoasă, de mare importanță este cunoașterea potențialelor de descărcare ale oxigenului și hidrogenului cât și supratensiunile lor de descărcare. Astfel, descărcarea hidrogenului :



va fi caracterizat de valoarea $E_{H^+/1/2 H_2}$, adică :

$$E_{H^+/1/2 H_2} = E_{H^+/1/2 H_2}^0 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{a_{H^+}}{P_{H_2}^{1/2}}$$

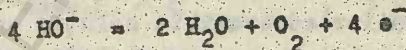
În condițiile în care $a_{H^+} = 1$; $P_{H_2} = 1 \text{ atm}$ și $t = 25^\circ C$, $E_{H^+/1/2 H_2}^0 = 0$ și deci :

$$E_{H^+/1/2 H_2} = 0,00 + \frac{0,059}{1} \lg a_{H^+} \text{ sau } E_{H^+/1/2 H_2} = -0,059 \text{ pH}$$

Agadar, potențialul de reducere al hidrogenului este funcție de pH-ul soluției :

pH	0	7	14
$E_{H^+/1/2 H_2}$ (V)	0	-0,414	-0,828

Descărcarea oxigenului (oxidarea lui), din ionul HO^- , are la bază procesul :



cu potențialul corespunzător :

$$E_{O_2/HO^-} = E_{O_2/HO^-}^0 + \frac{0,059}{4} \lg \frac{P_{O_2}}{(a_{HO^-})^4}$$

La $25^\circ C$, $p = 1 \text{ atm}$, potențialul standard este $E_{O_2/HO^-}^0 = +0,40 \text{ V}$

Știind că $a_{HO^-} = 10^{-14}/a_{H^+}$, rezultă, pentru $P_{O_2} = 1 \text{ atm}$, relația:

$$E_{O_2/HO^-} = 0,4 - 0,059 \lg \frac{10^{-14}}{a_{H^+}}, \text{ adică :}$$

$$E_{O_2/HO^-} = 1,23 - 0,059 \text{ pH}$$

Valorile ξ_{O_2/HO^-} în funcție de pH, vor fi :

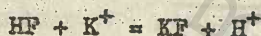
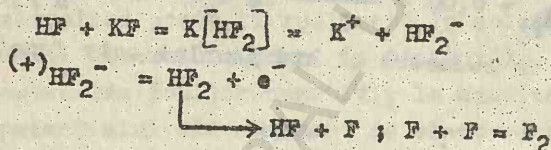
pH	0	7	14
ξ_{O_2/HO^-} (V)	1,23	+0,814	+0,4

Cunoscând potențialele hidrogenului și oxigenului, rezultă că tensiunea de descompunere a apei prin electroliză, va fi :

$$U_d = \xi_{O_2} - \xi_{H_2} = 0,814 - (-0,414) = 1,228 \text{ (la } 25^\circ\text{C)}.$$

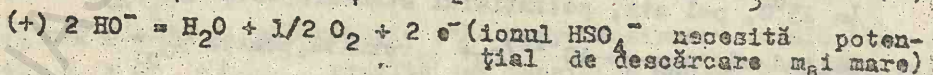
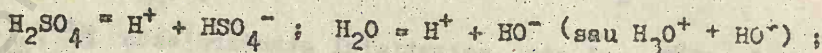
În realitate, se constată că tensiunea de descompunere a apei, dar și a electrolitilor tari (acizi tari și baze tari, în soluție apoasă) este mult mai mare, și anume : $U_d = 1,7 \text{ V}$. Diferența $1,7 - 1,228$ constituie supratensiunea de descărcare a hidrogenului și oxigenului.

Electroliza compuşilor în topitură se aplică în cazul fluorului (ca și în cazul obținerii metalelor puternic electropozitive (din grupele I-A, II-A și Al). În acest scop, drept electrolit se utilizează HF anhidru căruia i se adaugă KF pentru a mări conductivitatea electrică a amestecului cât și pentru a micșora temperatura de topire prin formare de eutectic. Mecanismul electrolizei constă în următoarele procese :

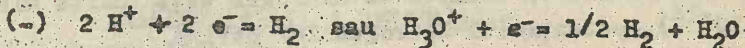
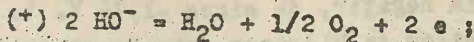


Obținerea oxigenului, hidrogenului și clorului se realizează prin electroliza compuşilor adecvați, în soluție apoasă. Astfel, hidrogenul și oxigenul se obțin prin electroliza unor soluții apoase acidulate (H_2SO_4 10%) sau alcalinizate (NaOH, 15-30%).

Electroliza soluției apoase de H_2SO_4 10%. Mecanismul implică următoarele procese :



Electroliza soluției apoase de NaOH 30 %. Ioni existenți: Na^+ , H^+ și HO^- . În funcție de valorile potențialele, au loc procesele :



Clorul se obține prin electroliza soluției apoase de NaCl de concentrație 315 g/l. În varianta cu diafragmă, în competiția dintre ionii existenți în soluție (Na^+ , H^+ și Cl^- și HO^-), la catod se degajă Cl_2 iar la anod hidrogen. Aceasta rezultă pe baza următoarelor considerații. În condițiile în care concentrația NaCl este de 5,5 molar, coeficienții de activitate ai ionilor au valorile :

$$f_{\text{NaCl}} = 0,67 ; f_{\text{Na}^+} = 0,81 \text{ și } f_{\text{Cl}^-} = 0,53$$

iar supratensiunea de descărcare, pe anodul de grafit, va fi :

$$\eta_{\text{O}_2} = 1,09\ \text{V}, \text{ respectiv } \eta_{\text{Cl}_2} = +0,25\ \text{V}.$$

Pentru condițiile standard, $\mathcal{E}_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 = +1,36\ \text{V}$ iar $\mathcal{E}_{\text{O}_2/\text{HO}^-}^0 = +0,81\ \text{V}$, la pH=7. Deci valoarea reală a potențialului de descărcare a ionului va fi :

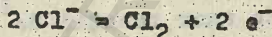
$$\mathcal{E}_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = 1,36 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{p_{\text{Cl}_2}}{(a_{\text{Cl}^-})^2} = 1,332\ \text{V}, \text{ respectiv :}$$

$$\mathcal{E}_{\text{O}_2/\text{HO}^-} = +0,81 + \eta$$

Deci potențialele de descărcare ale celor doi ioni vor fi :

$$\mathcal{E}_{\text{desc. Cl}_2} = +1,582\ \text{V} \text{ și } \mathcal{E}_{\text{desc. O}_2} = +1,90\ \text{V}$$

În aceste condiții, la anod se vor descărca, deci, ionii clorură :



iar la catod se vor descărca ionii de hidrogen, pentru că, chiar și în condițiile în care se va ține cont de supratensiunea hidrogenului,

$$\mathcal{E}_{\text{desc. H}_2} > \mathcal{E}_{\text{desc. Na}} ; 2\ \text{H}^+ + 2\ e^- = \text{H}_2$$

În varianta cu catod de mercur, deși sîntem în prezența același ioni, dacă la anod se descarcă clorul, pe catodul de mercur se vor descărca ionii Na^+ , datorită supratensiunii ridicate a hidrogenului pe electrodul respectiv. Și acest fapt poate fi demonstrat prin calcule de potențiale. Astfel, potențialul de reducere al sodiului va fi :

$$\mathcal{E}_{\text{Na}^+/\text{Na}} = \mathcal{E}_{\text{Na}^+/\text{Na}}^0 + 0,059 \lg \frac{C_{\text{Na}^+} \cdot f_{\text{Na}^+}}{a_{\text{Na}}} = -2,66\ \text{V}$$

Pe catodul de Hg, în condițiile în care Na formează cu mercurul un amalgam lichid ce conține 0,15 % Na, ionii de sodiu se descarcă, însă,

la un potențial mai puțin negativ, de circa -1,76 V. În același timp, întrucât activitatea ionilor de hidrogen este foarte mică ($a_{H^+} = 0,6 \cdot 10^{-14}$), potențialul hidrogenului devine :

$$\xi_{H^+/1/2 H_2} = \xi_{H^+/1/2 H_2}^0 + \frac{0,059}{2} \lg 0,584 \cdot 10^{-14} = -0,836 \text{ V}$$

Tinând cont de supratensiunea hidrogenului pe catodul de Hg, $\eta_{H_2} = -1,26 \text{ V}$, potențialul real de descărcare al hidrogenului va fi :

$$\xi_{H_2} = -0,836 + (-1,26) = -2,096 \text{ V}$$

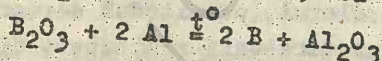
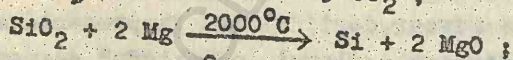
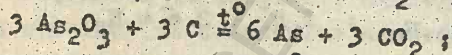
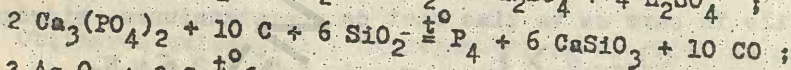
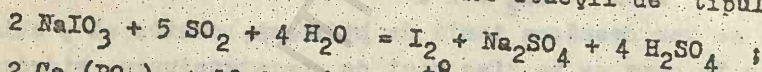
Evident, că în aceste condiții, la catod se vor descărca ioni Na^+ care au potențial de descărcare mai puțin negativ : $(-)Na^+ + e = Na$. Sodiul metalic formează cu Hg un aliaj- amalgam de sodiu Na-Hg, care fiind în stare lichidă trece apoi într-o celulă de dezamalgamare, în care, sub acțiunea apei calde, se descompune conform reacției :



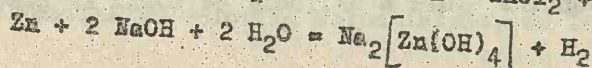
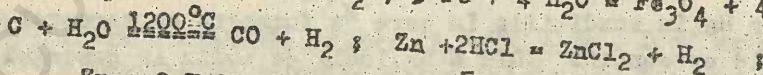
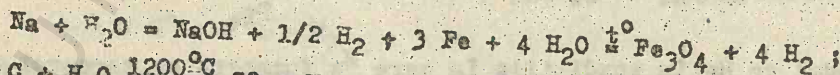
Astfel, la catod se degajă hidrogen, dar pe baza unei reacții secundare, iar mercurul este readus, cu ajutorul unei pompe, în circuit pentru a reface pelicula de catod.

2.5. Obținerea nemetalelor și semimetalelor prin reducere chimică

Unele nemetale și semimetale, slab electronegative ($I_2, Se, Te, P, As, Si, B$) se obțin prin reducerea compuşilor lor care conține elementul respectiv într-o stare de oxidare pozitivă, superioară. Astfel, iodul se obține prin reducerea chimică a iodaților, fosforul prin reducerea fosfaților ș.am.d., pe baza unor reacții de tipul :



Metoda reducerii poate fi utilizată și în cazul hidrogenului care se obține în laborator prin reducerea ionilor H^+ , din apă sau acizi, cu diferiți reducători ca : metale active, nemetale cu caracter reducător (C, P, Si) etc :



3. Proprietățile nemetalelor

3.1. Proprietăți fizice

În condiții normale, nemetalele se găsesc în stare gazoasă (gaze rare, F_2 , Cl_2 , O_2 , H_2), lichidă (Br_2) și solidă (I_2 , S, Se, Te, P, As, Sb, C, Si, B). Atomicitatea moleculelor este diferită. Astfel, gazele rare sînt monoatomice; hidrogenul, oxigenul, halogenii și azotul sînt diatomice, fosforul, arsenul și stibiul formează molecule tetraatomice (P_4 , As_4 , Sb_4); sulfurul apare sub formă octaatomică, S_8 , iar carbonul și siliciul - sub formă poliatomice (polimeri- grafit, diamant, C_m).

În general, atomii din moleculele respective sînt uniți prin legături σ (H_2 , halogeni etc) sau prezintă, în același timp, și legături π (Cl_2 , Br_2 , I_2). Astfel, diagramele celulare construite pe baza T.O.M., la moleculele diatomice de H_2 și Cl_2 , evidențiază următoarele structuri orbitale : figura 3.1.

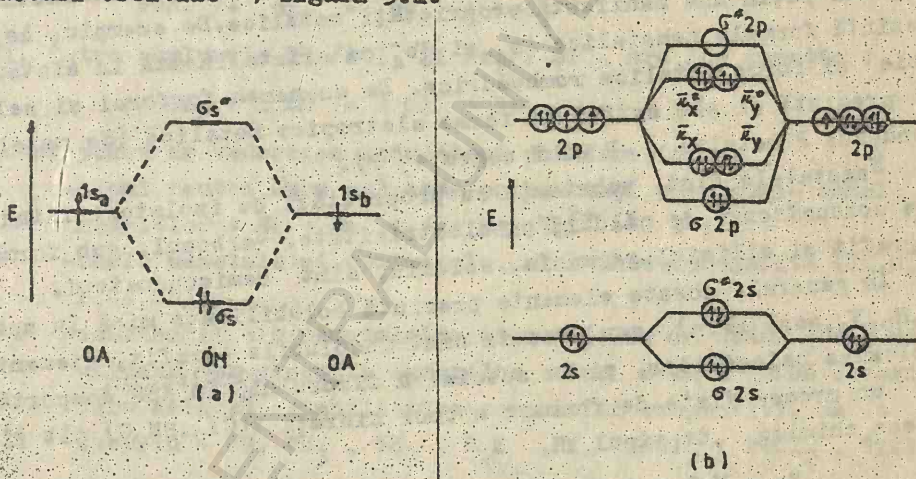
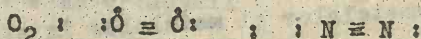


Fig.3.1. Diagrame celulare : a.molecula de H_2 ;
b.molecula de Cl_2

Ordinul de legătură este $OL = OM_L - OM_{AL} = 1$ atât la molecula de H_2 cît și la cea de clor. În cazul moleculelor diatomice O_2 , N_2 , F_2 , orbitalul molecular σ_{2p_z} se află energetic deasupra orbitalilor de legătură π_{2p_x} și π_{2p_y} . În cazul oxigenului și a azotului, apar și legături π^* .



Astfel, în molecula de oxigen, cei doi electroni necuplați ocupă fiecare un orbital de antilegătură $\pi_{2p_x}^*$ și $\pi_{2p_y}^*$, astfel încît ordinul de legătură este $O.L = 2$ ce echivalează cu existența unei legături duble între cei doi atomi de oxigen. La molecula de azot, $O.L = 3$

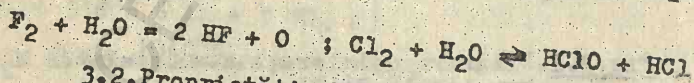
ceea ce corespunde unei legături triple (o legătură σ + două legături π).

Nemetalele cu molecule diatomice, în stare gazoasă, sînt diamagnetice, cu excepția oxigenului molecular care este paramagnetic datorită existenței celor doi electroni necuplați.

Nemetalele și semimetalele (cu unele excepții) prezintă fenomenul de alotropie (moleculară sau cristalină, sau ambele tipuri). Astfel, oxigenul prezintă trei stări alotropice moleculare: oxigenul monoatomic, O , oxigenul diatomic (dioxigenul), O_2 și oxigenul triatomic (ozonul), O_3 . Nemetalele și semimetalele, în stare solidă, formează rețele atomice (C diamant, Si , Ge) sau moleculare (P_4 , As_4 , S_8) și se remarcă prin existența formelor alotrope cristaline. Alotropia cristalină se datorează fie modului diferit de realizare a covalențelor, fie tipului diferit de hibridizare (C grafit $-sp^2$; C diamant $-sp^3$). Siliciul și germaniul, care formează numai hibrizi sp^3 , nu prezintă forme cristaline asemănătoare grafitului. De remarcat că dintre formele alotrope cristaline ale nemetalelor și semimetalelor, cel puțin una manifestă proprietăți metalice. De exemplu, As , Sb prezintă formele nemetale As_4 și Sb_4 ce cristalizează în sistemul cubic și forme metalice romboedrice. De asemenea fosforul și selenul prezintă și ele astfel de forme alotropice metalice (Se metalic - cenușiu; P metalic - P și P negru - P).

Nemetalele sînt substanțe cu proprietăți de izolatori fiind rele conducătoare de căldură și electricitate. Carbonul, sub formă de grafit și siliciul, germaniul, seleniul, sînt semiconductori.

În general, aceste elemente prezintă solubilitate mică în apă (O_2 , H_2 , N_2 , gaze rare), sau practic sînt insolubile (grafit, diamant). Dizolvarea halogenilor, și în special a fluorului și clorului, atît un proces fizic de formare a unor hidrați ($Cl_2 \cdot 8H_2O$) cît și procese chimice, de tipul:



3.2. Proprietăți chimice

Funcția chimică dominantă a nemetalelor este cea de agent oxidant. Aceasta, deoarece nemetalele se caracterizează prin valori ridicate ale electronegativității și, deci, printr-o tendință mare de a accepta electroni. Caracterul oxidant al nemetalelor se manifestă în reacțiile cu reducătorii ca: metale, nemetale mai slab electronegative, compuși ai nemetalelor și metalelor în stări joase de oxidare.

Alături de electronegativitate, evaluarea cantitativă a proprie-

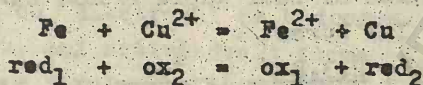
tăților redox se bazează pe cunoașterea potențialelor standard de electrod. În acest sens, reacțiile redox implică participarea a două cupluri redox : ox_1/red_1 și ox_2/red_2 . Un cuplu redox constă din asocierea formelor oxidată și redusă ale aceluiași element. Procesul redox are loc între reducătorul unui cuplu și oxidantul celuilalt cuplu :



Așa dar, reducătorul, red_1 , se oxidează prin pierdere de electroni și trece în forma oxidată ox_1 , iar oxidantul, ox_2 , se reduce prin acceptare de electroni și trece în forma redusă, red_2 :



De exemplu, prin asocierea cuplurilor redox, Cu^{2+}/Cu și Fe^{2+}/Fe , are loc reacția redox :



La fel, între cuplurile $Cl_2/2Cl^-$ și $Br_2/2 Br^-$, are loc reacția :

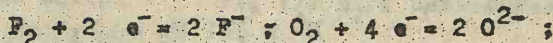


Din acest punct de vedere, ca reducători pot funcționa :

- atomi neutri care pot ceda cu ușurință electroni - cazul metalelor : $Na = Na^+ + e^-$; $Mg = Mg^{2+} + 2 e^-$;
- unele nemetale și semimetale, slab electronegative (H_2, C, Si, P, Ge, Sb) ;
- combinații ale nemetalelor și metalelor în stări joase de oxidare (cu excepția cazurilor cînd starea joasă de oxidare asigură stabilitatea compusului respectiv), ca de exemplu : $CO, PH_3, NH_3, H_2S, HI, SnCl_2, FeCl_2, TiCl_3, CrCl_2$, etc.

Ca oxidanți, pot funcționa :

- nemetalele puternic electronegative (halogeni, O_2, O_3, S) ;
- combinații ale nemetalelor și metalelor în stări înalte de oxidare (cu excepția acelor care asigură stabilitatea compuşilor respectivi), ca de exemplu : $HNO_3, H_2SO_4, HClO_4, KClO_3, KMnO_4, CrO_3, K_2Cr_2O_7$ etc . În acest caz, are loc reducerea acestor specii :





Asocierea fizică a formelor oxidate și reduse ale aceluiași element se realizează sub forma electrozilor. Un electrod constă, de fapt, în asocierea unei faze conductoare ionică cu o fază conductoare electronică; exemple: Fe^{2+}/Fe ; $\text{H}^+/1/2 \text{H}_2$, Pt; $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, Pt.etc.

Diferența de potențial care se stabilește la suprafața de contact dintre cele două faze conductoare poartă denumirea de potențial de electrod și se notează cu $\mathcal{E}_{\text{ox/red}}$. Dacă valoarea acestuia se calculează sau se determină pentru condițiile standard ($p=1 \text{ atm}$, $t=25^\circ\text{C}$, $C=1 \text{ mol/l}$ și fazele în forma termodinamică cea mai stabilă) el se numește potențial standard de electrod, $\mathcal{E}_{\text{ox/red}}^0$. În alte condiții decât cele standard, el devine potențial de electrod măsurat în condițiile date.

Potențialul de electrod al unui cuplu redox, ox/red, se calculează cu ajutorul relației lui Nernst:

$$\mathcal{E}_{\text{ox/red}} = \mathcal{E}_{\text{ox/red}}^0 + \frac{2,3 \cdot R \cdot T}{nF} \lg \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}$$

unde: $\mathcal{E}_{\text{ox/red}}^0$ = potențialul standard de electrod al cuplului redox;

R = constanta universală a gazelor ($R=8,314 \text{ kJ}$);

T = temperatura absolută ($^\circ\text{K}$);

n = numărul de electroni implicați în procesul redox;

F = numărul lui Faraday ($F=96.500 \text{ C}$);

a = activitatea formei oxidate sau reduse.

Ținând cont că $2,3 R \cdot T/F = 0,059$, relația lui Nernst devine:

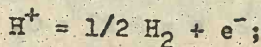
$$\mathcal{E}_{\text{ox/red}} = \mathcal{E}_{\text{ox/red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}$$

Pentru un electrod metalic (de speța a I-a), de tip M^{n+}/M , relația se aplică astfel:

$$\mathcal{E}_{\text{M}^{n+}/\text{M}} = \mathcal{E}_{\text{M}^{n+}/\text{M}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{M}^{n+}}}{a_{\text{M}}} \quad \text{Cum } a_{\text{M}} = 1, \text{ rezultă}$$

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{M}^{n+}}$$

Pentru un electrod gazos, ca de exemplu electrodul de hidrogen, $\text{H}^+/1/2 \text{H}_2$, Pt, vom avea:



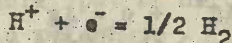
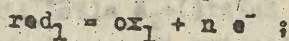
$$\mathcal{E}_{\text{H}^+/1/2 \text{H}_2} = \mathcal{E}_{\text{H}^+/1/2 \text{H}_2}^0 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{a_{\text{H}^+}}{(p_{\text{H}_2})^{1/2}}$$

În cazul unui electrod redox, ca de exemplu, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, Pt, potențialul de electrod se calculează astfel :

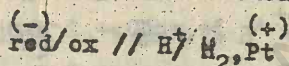
$$\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+} ;$$

$$\xi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = \xi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}$$

Experimental, potențialul de electrod al unui cuplu ox_1/red_1 se determină prin asocierea electrodului, cu potențial necunoscut, cu un electrod de referință al cărui potențial este, prin convenție, cunoscut. Un astfel de electrod de referință este electrodul normal de hidrogen (ENH) al cărui potențial standard este considerat egal cu 0,00 V. În aceste condiții, potențialul de electrod al cuplului dat va fi egal cu tensiunea (forța) electromotoare a pilei realizate prin asocierea cu electrodul de hidrogen. Dacă forma red_1 a cuplului de cercetat este mai activă decât forma H_2 , electrodul dat se va polariza negativ iar firul de platină (din electrodul de hidrogen) se va polariza pozitiv, datorită proceselor elementare de electrod :



Pila galvanică care se formează se simbolizează astfel :



iar procesul redox global este : $\text{red}_1 + \text{H}^+ = \text{ox}_1 + 1/2 \text{H}_2$

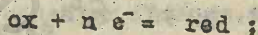
Tensiunea electromotoare a pilei va fi : $E^0 > 0$, adică :

$$E^0 = \xi_+^0 - \xi_-^0 = \xi_{\text{H}^+/1/2 \text{H}_2}^0 - \xi_{\text{ox/red}}^0 ; \text{ cum } \xi_{\text{H}^+/1/2 \text{H}_2}^0$$

este, prin convenție, egal cu 0,00 V, urmează că :

$$\xi_{\text{ox/red}}^0 = -E^0$$

Dacă din contra, forma red a cuplului redox este mai puțin activă (reducătoare) decât forma H_2 , electrodul dat se va polariza pozitiv iar firul de platină - negativ :



Pila se va simboliza astfel : $\begin{matrix} (-) & & (+) \\ \text{Pt}, 1/2 \text{H}_2/\text{H}^+ // \text{ox/red} \end{matrix}$

și deci : $E^0 = \xi_+^0 - \xi_-^0 = \xi_{\text{ox/red}}^0 - \xi_{\text{H}^+/1/2 \text{H}_2}^0$. De aici, rezultă că :

$$\xi_{\text{ox/red}}^0 = E^0$$

În scara europeană, potențialele de electrod se referă la proce-

sele de reducere ale formelor oxidate, adică : $ox = red + n e^-$. Evident, că este valabilă relația dintre potențialele procesului direct și invers :

$$\xi_{red}^0 = -\xi_{ox}^0$$

Așezînd cuplurile redox într-o serie crescătoare a valorilor potențialelor standard de electrod, se obține seria potențialelor electrochimice sau seria de activitate a elementelor nemetalice și metalice. O parte din această serie este redată în tab.3.1.

Tab.3.1. Potențialele standard de electro ale unor cupluri redox

Reacția la electrod	$\xi^0 (V)$	Reacția la electrod	$\xi^0 (V)$
$Li^+ + e = Li$	-3,07	$SO_3^{2-} + 6H^+ + 4e = S + 3H_2O$	+0,45
$Ca^{2+} + 2e = Ca$	-2,87	$I_2 + 2e = 2I^-$	+0,54
$Na^+ + e = Na$	-2,71	$MnO_4^- + e = MnO_4^{2-}$	+0,61
$Mg^{2+} + 2e = Mg$	-2,34	$O_2 + 2H^+ + 2e = H_2O_2$	+0,68
$Al^{3+} + 3e = Al$	-2,35	$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$	+0,77
$Mn^{2+} + 2e = Mn$	-1,18	$Ag^+ + e = Ag$	+0,80
$Zn^{2+} + 2e = Zn$	-0,76	$NO_3^- + 3H^+ + 2e = HNO_2 + H_2O$	+0,94
$Fe^{2+} + 2e = Fe$	-0,44	$NO_3^- + 4H^+ + 3e = NO + 2H_2O$	+0,96
$Sn^{2+} + 2e = Sn$	-0,14	$Br_2 + 2e = 2Br^-$	+1,07
$Pb^{2+} + 2e = Pb$	-0,13	$MnO_2 + 4H^+ + 2e = Mn^{2+} + 2H_2O$	+1,23
$2H^+ + 2e = H_2$	0,00	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,33
$Sn^{4+} + 2e = Sn^{2+}$	+0,15	$Cl_2 + 2e = 2Cl^-$	+1,36
$SO_4^{2-} + 2H^+ + 2e = SO_3^{2-} + H_2O$	0,33	$Au^{3+} + 3e = Au$	+1,42
$Cu^{2+} + 2e = Cu$	+0,34	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,52
		$F_2 + 2e = 2F^-$	+2,87

În seria potențialelor de reducere, cu cît ξ^0 este mai negativ (mai mic) cu atît și caracterul reducător al cuplului este mai puternic. Evident, cu cît valoarea potențialului de reducere este mai mare (mai pozitiv), cu atît și capacitatea oxidantă a cuplului este mai mare. Pe această bază se poate stabili variația caracterului redox al elementelor și combinațiilor lor, ca de exemplu :

caracter oxidant : $F > Cl > Br > I$;

caracter reducător: $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$

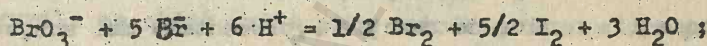
Potențialele redox depind de condițiile reale în care se desfășoară reacțiile : concentrația reactanților, pH-ul mediului, temperatură, prezența unor ioni străini, posibilitatea apariției unor procese de complexare etc.

Cunoașterea valorilor potențialelor de electrod permite prevederea sensului unui proces redox și calcularea constantelor de echilibru. Exemple : a) Care este procesul redox care are loc prin asocierea cuplurilor : $Cl_2/2 Cl^-$ ($\xi_1^0 = +1,36 V$) și $Br_2/2Br^-$ ($\xi_2^0 = +1,07 V$) ? deoarece $\xi_1^0 > \xi_2^0$, primul cuplu va conține oxidantul (Cl_2) mai energetic decât cel din al doilea cuplu (Br_2), iar reducătorul Br^- este mai activ decât Cl^- . Reacția posibilă va fi deci următoarea :



b. Care din cuplurile redox : BrO_3^-/Br_2 ($\xi_1^0 = 1,52 V$) ; Cu^{2+}/Cu ($\xi_2^0 = +0,34 V$) și $Cr_2O_7^{2-}/2 Cr^{3+}$ (în mediu acid, cu $\xi_3^0 = 1,33 V$) pot oxida ionii I^- la I_2 (știind că $\xi_4^0 = 0,54 V$) ?

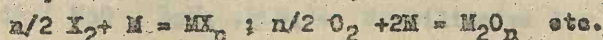
Ionii iodură pot fi oxidați la iod elementar de către toate cuplurile care au potențiale $> \xi_4^0$, adică de către primul și al treilea cuplu redox :



În general, cunoașterea potențialelor de electrod ale cuplurilor redox prezintă o importanță deosebită în fundamentarea atât a reactivității chimice a elementelor și compusilor lor cât și a metodelor de obținere a elementelor nemetalice și metalice. În acest sens, nemetalele, ca atare, prezintă proprietăți oxidante. Pe măsură ce electronegativitatea nemetalului scade iar potențialele redox se negativează, alături de caracterul oxidant, se poate manifesta și cel reducător. Astfel, dacă O_2 și F_2 funcționează numai ca oxidanți, alte elemente nemetalice sau semimetalice ca S, P, Cl_2, Br_2, I_2 etc. pot manifesta și funcția de reducător față de oxidanți mai energici decât ei. Acest dublu caracter (amfotism redox) se manifestă în cursul reacțiilor de disproportionare.

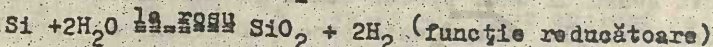
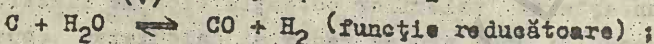
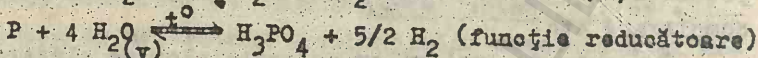
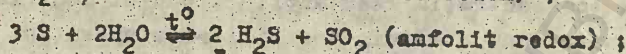
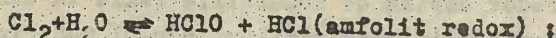
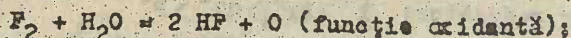
Practic, proprietățile redox ale nemetalelor se regăsesc într-o mare varietate de reacții, ca de exemplu :

- reacția cu metalele (funcție oxidantă) :

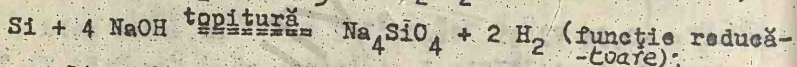
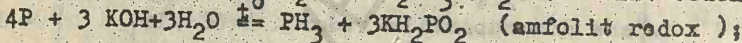
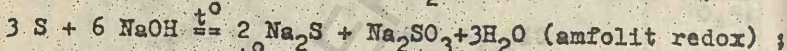
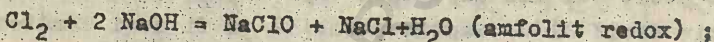
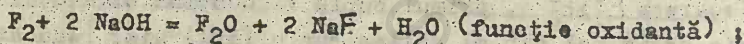


-reacția cu alte nemetale mai slab electronegative (funcția oxidantă) : $X_2 + H_2 = 2 HX$; $n/2 X_2 + S = SX_n$

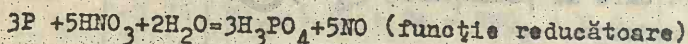
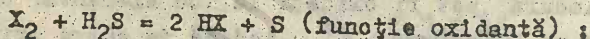
-reacția cu apa :



-reacția cu bazele tari :



-reacția cu alte substanțe cu caracter reducător sau oxidant:



Pe baza tipurilor de reacție , prezentate mai sus, se poate discuta funcția chimică a nemetalelor și semimetalelor care generează noi aspecte privind proprietățile redox și acido-bazice ale produșilor de reacție.

4. Tipuri generale de combinații ale nemetalelor

Combinațiile nemetalelor, ca de altfel și cele ale metalelor, se clasifică după mai multe criterii , și anume :

-in funcție de numărul atomilor diferiți din compus :

-binare (2 atomi diferiți) -hidruri, halogenuri, oxizi, sulfuri, nitruri, fosfuri, carburi, siliciuri etc ;

-ternare (3 atomi diferiți) -hidroxizi, oxoacizi, săruri neutre ;

-cuaternare (4 atomi diferiți) - săruri acide etc ;

-polinare (mai mulți atomi diferiți) - săruri duble , combinații complexe .

-pe baza funcției chimice a compuşilor :oxizi, baze, acizi, săruri

- în funcție de natura elementelor care intră în compoziția compusului :

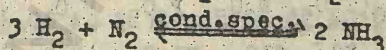
- hidruri (EH_n , cu $n = 1 \dots 4$) ;
- halogenuri (EX_n , cu $n=1 \dots 8$);
- oxizi (E_2O_n , cu $n=1 \dots 8$) ;
- sulfuri (E_2S_n , cu $n=1 \dots 7$);
- oxoacizi (H_mEO_n , cu $n=m=1 \dots 7$ sau $n \neq m$, cu alte valori mai mici) ;
- săruri ale acizilor oxigenați (acide, neutre - carbonați, sulfati, nitrați, fosfați, etc.)

De regulă, în partea descriptivă a chimiei nemetalelor, combinațiile acestora vor fi discutate pe baza ultimului criteriu de clasificare.

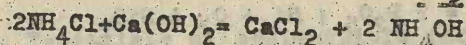
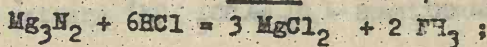
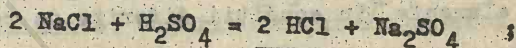
a. Hidruri. În general, nemetalele și semimetalele formează cu hidrogenul hidruri covalente, cu volatilitate mare (în stare gazoasă sau lichidă), cu formulele generale EH_n ($n=1,2,3$) pentru grupele V-A-VII-A, și E_2H_4 ($\text{E}=\text{N}, \text{P}, \text{As}$). Elementele din grupele a IV-A și a V-A dau hidruri de tip $\text{E}_n\text{H}_{2n+2}$ ($\text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$), E_nH_{2n} (C) și $\text{E}_n\text{H}_{2n-2}$ (C), sau hidruri ciclice (cazul borului).

Hidrurile se obțin atât prin metode generale cât și speciale. Dintre metodele generale, se menționează :

-sinteza din elemente :



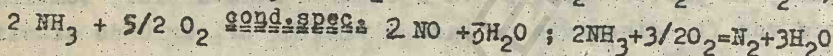
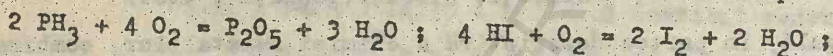
-reacția dintre săruri metalice și acizi minerali tari (pentru obținerea hidrurilor cu caracter acid sau bazic slab, inclusiv a celor cu volatilitate mare :



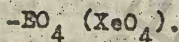
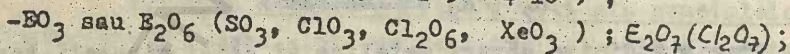
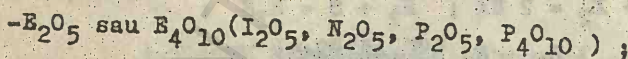
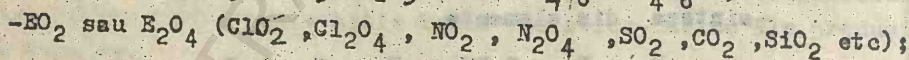
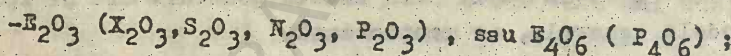
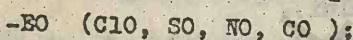
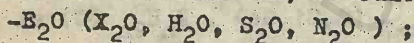
În condiții obișnuite de temperatură și presiune, hidrurile nemetalelor și semimetalelor se găsesc în stare gazoasă ($\text{HX}, \text{NH}_3, \text{PH}_3, \text{CH}_4, \text{SiH}_4$ sau lichidă ($\text{H}_2\text{O}, \text{N}_2\text{H}_4, \text{P}_2\text{H}_4$)). Stabilitatea lor termică crește

în perioade odată cu creșterea numărului atomic Z (cu unele excepții) și scade în grupe odată cu variația aceluiași parametru. Deși din punct de vedere acido-bazic (Brønsted), acești compuși manifestă proprietăți diferite (variind de la caracterul de acid tare pînă la cel de bază și invers), caracterul acid crește atît în perioade cît și în grupe odată cu creșterea numărului atomic Z al elementului nemetalic sau semimetalic. Evident, hidrurile covalente ale C, Si, Ge, B sînt electroneutre.

Din punct de vedere redox, acești compuși prezintă, în general, caracter reducător care crește în grupe și scade în perioade o dată cu creșterea numărului atomic al elementului central. Caracterul reducător se manifestă față de o serie de oxidanți, ca de exemplu :

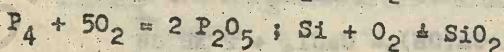
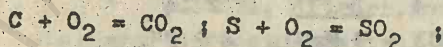


b. Oxizi. Cu excepția gazelor rare, halogenilor și azotului, toate celelalte nemetale și semimetale se combină relativ ușor cu oxigenul molecular, cu formare de combinații -oxizi- cu formula generală E_2O_n , unde $n=1....8$. Astfel, se cunosc următoarele tipuri de oxizi:

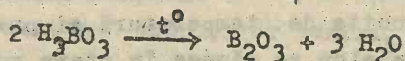
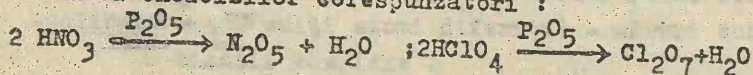


Majoritatea oxizilor se obțin prin metode generale și anume :

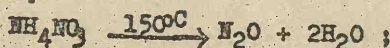
-sinteza din elemente (în condiții diferite de reacție) :

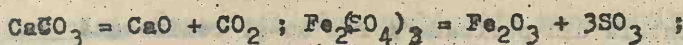


-deshidratarea oxoacizilor corespunzători :

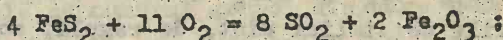
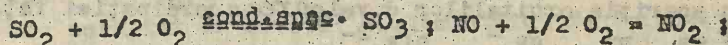


-descompunerea termică a unor combinații (săruri ale acizilor oxigenați) :

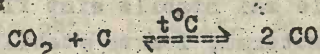




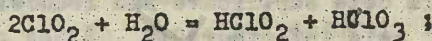
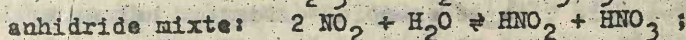
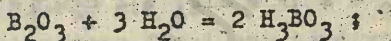
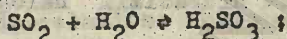
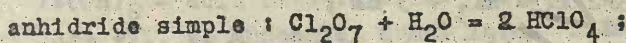
- oxidarea unor oxizi inferiori sau a altor combinații la oxizi superiori :



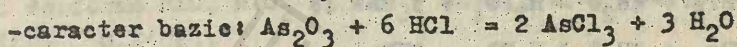
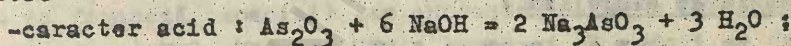
-reducerea unor oxizi superiori sau a altor combinații la oxizi inferiori :



Oxizii se pot găsi în toate cele trei stări de agregare :gazoasă (N_2O , F_2O , Cl_2O , CO , NO , NO_2 , SO_2) ; lichidă (Br_2O , Cl_2O_7) sau solidă (B_2O_3 , SiO_2 , I_2O_5). Sînt combinații cu legături predominant covalente ; gradul de covalență scade în grupe și în perioade o dată cu creșterea lui Z. Cu unele excepții (N_2O , CO , F_2O) oxizii nemetalelor și semimetalelor au caracter acid și proprietăți de anhidride (simple sau mixte) :



Oxizii unor semimetale ca As_2O_3 , SeO_2 , TeO_2 , au proprietăți amfotere :



Din punct de vedere redox,oxizii nemetalelor puternic electronegative, în stări înalte de oxidare (N_2O_5 , Cl_2O_7 , SO_3 , I_2O_5 etc) prezintă proprietăți oxidante. O serie de oxizi de azot, carbon, arsen, în stări joase de oxidare (NO , CO , As_2O_3) manifestă caracter puternic reducător.

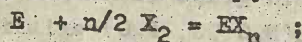
c.Halogenuri. Nemetalele și semimetalele formează (pe cale directă sau pe cale indirectă) halogenuri cu formula generală EX_n , cu $n=1....8$. În această categorie sînt incluse și combinațiile gazelor rare cu halogenii ($\text{XeX}_2....\text{XeX}_8$) cît și cele de tip interhalogen ($\text{XY}....\text{XY}_7$). Valoarea maximă a lui n, pentru elementele dintr-o grupă, se realizează în combinațiile cu fluorul-cel mai electronegativ și mai puțin voluminos; astfel se obține cu fluorul SF_6 în timp ce cu iod-

numai Si_2 . Elementele din perioada a 2-a nu-și realizează valența maximă egală cu numărul grupei nici față de fluor. De exemplu, atomul de azot formează numai trihalogenuri, NX_3 . Începînd cu perioada a 3-a, odată cu apariția orbitalilor d, valoarea coordinației față de fluor crește: SF_6 , PF_5 , PF_6^- , SiF_6^{2-} .

Halogenurile neretale sunt, de regulă, compuși covalenți (gaze sau lichide), gradul de covalență crescînd cu creșterea stării de oxidare a elementului central. Cele mai stabile sînt fluorurile. Astfel, compusul NF_3 este o combinație exotermă, foarte stabilă, în timp ce NCl_3 și NI_3 sînt compuși endotermi, nestabili.

Halogenurile se obțin printr-o serie de metode generale și speciale, și anume:

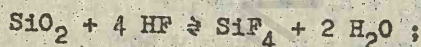
-sinteza din elemente (cu excepția NX_3):



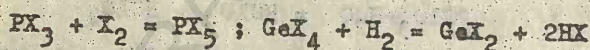
-reacția unor hidruri cu halogenii liberi:



-reacția unor oxizi cu hidracizii halogenilor:

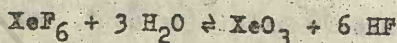
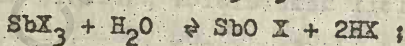
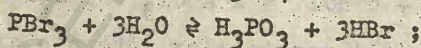
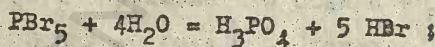


-prin metode speciale, ca de exemplu oxidarea halogenurilor inferioare la cele superioare sau reducerea halogenurilor superioare ca cele inferioare:



Dintre proprietățile chimice, se menționează:

-reacția de hidroliză:



Astfel, prin dizolvarea lor în apă, soluțiile rezultate prezintă caracter acid.

-formare de halogenuri complexe; halogenurile simple ale elementelor, începînd cu perioada a 2-a, prezintă proprietăți de acizi Lewis și formează, cu o serie de baze Lewis, halogenuri complexe; de exemplu: $SiF_4 + 2 F^- = [SiF_6]^{2-}$; $PX_5 + X^- = [PX_6]^-$

Unele halogenuri ale metalelor și metalelor, în stări inferioare de oxidare, prezintă caracter reducător (PX_3, AsX_3).

d. Oxoacizi. Oxoacizii sînt combinații care derivă, teoretic, din formula generală a speciilor chimice ce pot rezulta prin coordonarea grupărilor HO în jurul unui atom central nemetalic, semimetalic (sau metalic), de tipul $E(OH)_n$, în care n = numărul grupei = numărul maxim de oxidare (sau apropiat de acesta) al elementului E. De notat că cifra de coordonare egală cu numărul grupei din care face parte elementul central, generează formele de orto-acizi dar care nu se poate realiza în toate cazurile. Astfel, pentru elementele din grupa a III-a, cazul borului, se obțin oxoacizi de forma $B(OH)_3 = H_3BO_3$. Elementele grupei a IV-A (C și Si) formează ortoacizii H_4CO_4 și H_4SiO_4 , cu stabilitate mică, care trec în formele meta, H_2CO_3 , H_2SiO_3 (în ultimul caz, forma meta corespunde mai curînd unui polimer de acid polisilicic).

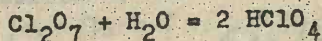
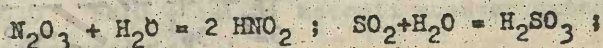
În grupa a V-A, formele orto, ipotetice, generează oxoacizi de forma HEO_3 (N, P) și H_3EO_4 (P, As), alături de oxoacizi corespunzători stărilor joase de oxidare (HNO_2 , H_3PO_3 , H_3PO_2 etc.).

În grupa a VI-A, singurul orto-acid cunoscut corespunde telurului, $Te(OH)_6$ - acid orto-teluric. La sulf și selen, pentru starea de oxidare +VI, se cunoaște numai forma H_2EO_4 (acid sulfuric și acid selenic), alături de celealte forme corespunzătoare stărilor joase de oxidare (H_2SO_3 , H_2SeO_3 etc.).

În cazul halogenilor, doar iodul are tendința cea mai mare de a coordina grupări HO, fără, însă, ca acesta să formeze acidul de forma orto, $I(OH)_7$. În adevăr, oxoacidul iodului, cu numărul maxim de grupări HO este $OI(OH)_5$, adică acidul para-periodic H_5IO_6 . Clorul și bromul, în starea maximă de oxidare +VII, dau acizi de forma HEO_4 . La halogeni, în stări inferioare de oxidare (cu excepția fluorului care nu formează oxoacizi), se cunoaște o serie întreagă de oxoacizi de forma HXO , HXO_2 și HXO_3 , care pot fi redați și ca: $X(OH)$, $OX(OH)$, $O_2X(OH)$.

Oxoacizii se obțin printr-o mare varietate de metode, ca de exemplu:

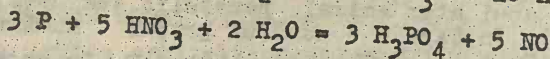
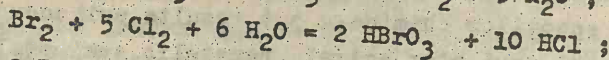
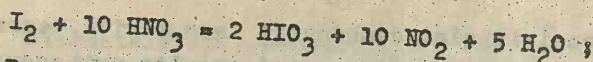
- dizolvarea anhidridelor acide în apă:



- deplasarea oxoacizilor slabi din sărurile lor cu acizi mai tari sau mai puțin volatili:

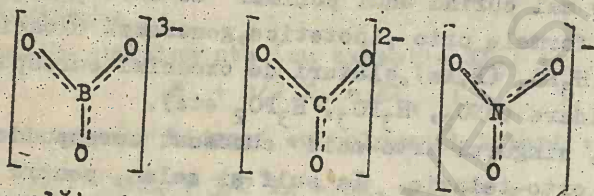


- oxidarea directă a nemetalelor:



Structura oxoacizilor prezintă o mare importanță în explicarea stabilității și proprietăților acido-bazice și redox ale acestor combinații.

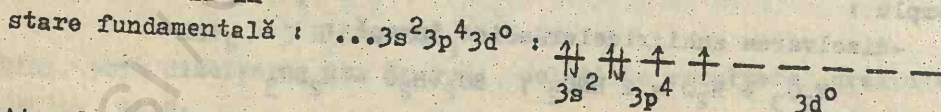
Elementele din perioada a 2-a formează oxoacizi în care legăturile E - O, de tip σ , sînt stabilizate prin legături π (pp) delocalizate (deoarece aceste elemente nu prezintă în structura atomilor săi orbitale d vacante). Este cazul acizilor boric, carbonic și nitric :



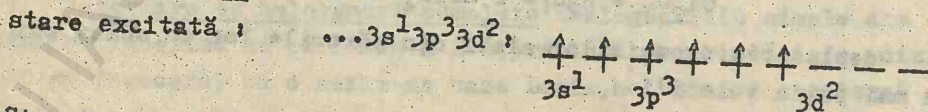
în care, alături de cele trei legături σ E-O se mai formează o legătură π pp delocalizată. Cei trei anioni sînt de altfel specii izoelectronice și izostere ; ei au aceeași geometrie trigonală (plană) corespunzătoare atomilor centrali hibridizați sp^2 , cu unghiurile de valență de 120° și cu cele trei legături E-O echivalente (ca tărie și ca lungime de legătură).

Elementele din perioadele a 3-a și a 4-a, cu orbitale d vacante, formează cu atomii de oxigen, alături de legături σ și legături π pd sau π dd, care stabilizează, de asemenea, molecula. Este cazul anionilor din oxoacizii $HClO_4$, H_2SO_4 , H_3PO_4 , H_4SiO_4 , H_3AsO_4 etc. Structura anionilor poate fi redată cu ajutorul unor diagrame orbitale (T.L.V.). Astfel, pentru ionul sulfat, vom avea următoarea reprezentare :

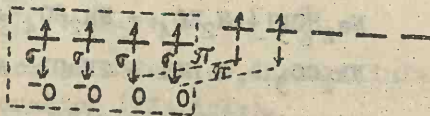
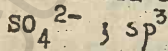
Atomul de sulf în



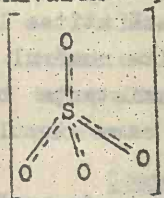
Atomul de sulf în



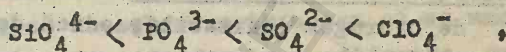
Structura anionului



Legăturile σ se formează prin suprapunerea orbitalilor hibridi sp^3 sau sp^2 ai atomului de sulf cu orbitalul p al atomului de oxigen. Cele două legături π_{pd} se formează prin suprapunerea orbitalilor $d_{x^2-y^2}$ și d_{z^2} ai atomului de sulf (orbitali puri, nehibridizați) cu orbitalul p liber al fiecărui atom de oxigen. Legăturile π_{pd} sînt delocalizate, astfel că toate cele 4 legături $S-O$ sînt echivalente și orientate tetraedric în jurul atomului central :

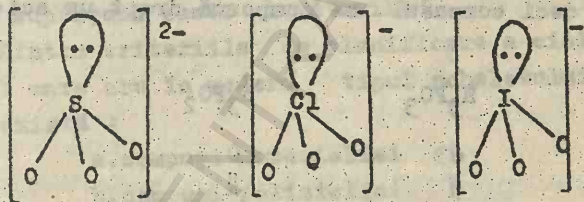


Aceeași simetrie tetraedrică caracterizează și ceilalți anioni ai elementelor din perioadele a 3-a și a 4-a : PO_4^{3-} , ClO_4^- , SiO_4^{4-} , AsO_4^{3-} , cu precizarea că ținînd cont de faptul că tăria legăturii π_{pd} scade cu scăderea electronegativității atomului central,



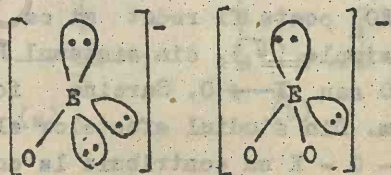
este de așteptat ca în cazul ionului ortosilicat, contribuția legăturii π_{pd} să fie foarte redusă.

Oxoanionii elementelor din perioadele 3, 4 și 5, în stări joase de oxidare, ce de exemplu : SO_3^{2-} , SeO_3^{2-} , ClO_3^- , BrO_3^- , IO_3^- , prezintă o geometrie pseudo-tetredrică, deci de bipiramidă triunghiulară aplatizată în care cel de al 4-lea vîrf al tetredrului este ocupat de cîte o pereche de electroni neparticipanți localizată la atomul central :



Halogenii, cu excepția fluorului, formează oxoacizi în care atomul central prezintă coordinații mai mici decît 3, ca de exemplu 2 sau 1; este cazul compușilor de tipul acizilor hipohalogenati :

$HClO_2$, $HClO$, $HBrO$ etc. Si anionii acestor oxoacizi prezintă geometrie pseudotetredrică :

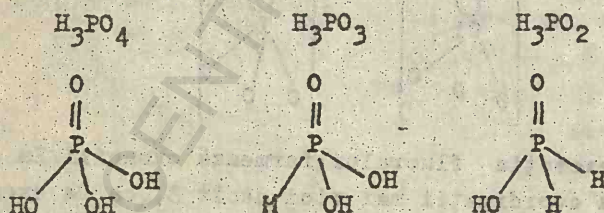


În acest caz, apar 2 sau 3 dublete de electroni neparticipanți care ocupă două sau 3 vîrfurile tetredrului aplatizat (hibridizare sp^3).

Elementele din perioadele 5 și 6 formează oxoanioni cu numere

de coordonare mai mari, de regulă 6, cu structură tetraedrică (sp^3d^2). Este cazul elementelor semimetalice Sb, Te, I și a unor metale ca Sn, Pb, în stare înaltă de oxidare, care formează compusi de tipul : $H[Sb(OH)_6]$, H_6TeO_6 , H_5IO_6 . În astfel de cazuri, elementul central nu mai poate forma legături π datorită razelor atomice mult mai mari pentru a permite orbitalilor d să se suprapună cu orbitalii p ai atomului de oxigen de care este legat prin legături σ . În schimb, este posibilă promovarea de electroni ai atomului central în orbitalii d de energie mai înaltă, astfel că atomul central formează atâtea legături σ (șase la număr) cu atomii de oxigen cît permite numărul de orbitali implicați. Pe această bază se explică de fapt existența hidroxo-anionilor $[Sb(OH)_6]^-$, $[Sn(OH)_6]^{2-}$, $[Pb(OH)_6]^{2-}$, în care atomul central se află în starea de hibridizare sp^3d^2 .

Bazicitatea oxo-acizilor este determinată numai de numărul de atomi de hidrogen ionizabili, adică de cei legați indirect de atomul central prin intermediul atomilor de oxigen. Atomii de hidrogen legați direct de atomul central explică mai curînd proprietățile reducătoare ale oxoacizilor. De exemplu, în acidul fosforic, H_3PO_4 , toți cei trei atomi de hidrogen ionizabili imprimă caracterul de acid triprotic (tribazic). În schimb, în structura acidului fosforos, H_3PO_3 , numai doi atomi de hidrogen sînt ionizabili (acid diprotic) iar în acidul hipofosforos, H_3PO_2 , numai un singur atom de hidrogen este ionizabil și deci compusul se comportă drept un acid monoprotic (monobazic) :



Tăria oxoacizilor se apreciază în funcție de sarcina formală (s.f.) a atomului central. Acest parametru se calculează ținînd cont că un oxoacid de forma H_mXO_n poate fi redat și ca $(HO)_mXO_{n-m}$, în care alături de legături simple (σ), din sistemul $H-O-X$, apar și legături π (dative) $X=O$ sau $X \rightarrow O$. Sarcina formală este, așadar, egală cu diferența $n-m$. Din studiul efectelor electronice, se constată că o legătură $H-O-X$ nu contribuie la conturarea sarcinii formale (pozitivă) a atomului central întrucît electronii atomului de oxigen sînt repartizați între atomii X și H, în timp ce o legătură

$E=0$ sau $X \rightarrow O$ contribuie cu +1 la sarcina formală a atomului central X. De exemplu, la acidul boric, $H_3BO_3 = (HO)_3B$; $m=3$; $n=3$, s.f.= 0 - acid foarte slab. Pentru acidul carbonic, $H_2CO_3 = (HO)_2CO$, $m=2$, $n=3$ și s.f.=1; este un acid slab. Acidul nitric este un acid tare deoarece sarcina formală a atomului central din $(HO)NO_2$ este egală cu 2, în timp ce acidul percloric, cu formula $HClO_4 = (HO)ClO_3$, sarcina formală este 3; la fel se comportă și acidul permanganic $HMnO_4$, care ca și acidul percloric este un acid tare.

Alături de oxoacizii normali, nemetalele mai formează și alți acizi oxigenați, ca de exemplu: piroacizi (diacizi), izopoliacizi, heteropoliacizi și, în general, poliacizi care se obțin în urma unor procese de policondensare la anumite valori ale pH-ului.

Compuși ciclici anorganici. Compușii ciclici anorganici realizează trecerea de la moleculele mici (combinații simple) la macromolecule anorganice de care se deosebesc prin aceea că au mase moleculare mai mici, puncte de tăpire și de fierbere diferite, dar cu valori bine definite și tendință pronunțată de a forma compuși cristalini. În acest sens, cea mai mare tendință de a forma cicluri anorganice o au elementele: B, Si, N, P, As, O, S, Se și Ge.

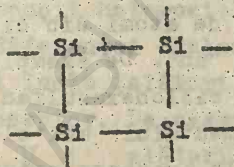
Spre deosebire de ciclurile organice, compușii ciclici anorganici sînt mai variați și se realizează atât pe bază de legături σ și π cît și a celor coordinative (donor-acceptor), ultimul tip putîndu-se suprapune peste legăturile σ .

Dintre criteriile de clasificare a ciclurilor anorganice, reținem pe cel care are în vedere tipul scheletului ciclic, în funcție de care există:

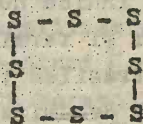
a. compuși monociclici și

b. compuși policiclici.

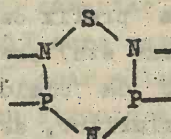
Compușii monociclici pot fi homociclici sau heterociclici obținuți prin inserția unui heteroatom, alternarea regulată a două elemente sau substituția unui atom cu unul treilea. Exemple:



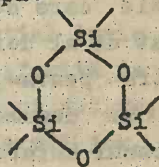
(a)



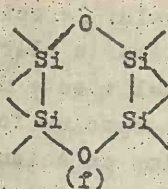
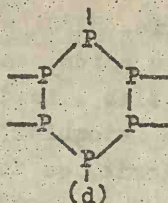
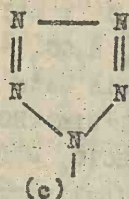
(b)



(c)



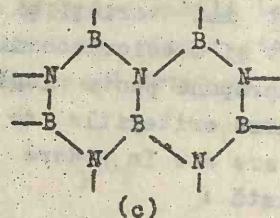
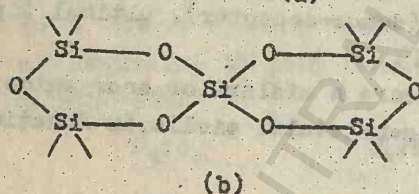
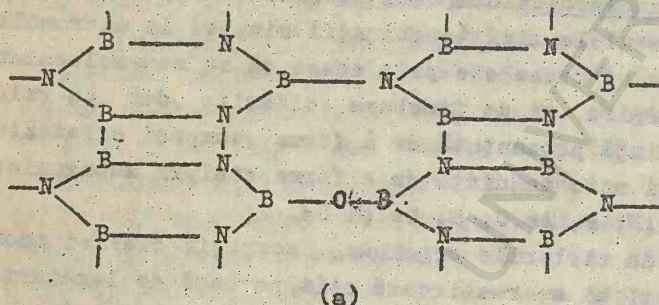
(d)



(a)(b)(c)(d) = homociclară ;

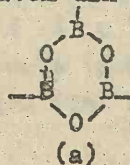
(e)(f)(g) = heterociclară : (e)-prin inserție ; (f) -alternări regulate (cicluri alternante) ; (g)-prin substituție

Compușii policiclici pot fi înlanțuiți , spirociclici (spirației) sau condensați .Exemple :

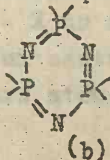


Compuși policiclici : (a)înlanțuiți ;(b)-spirației ;(c)condensați (homo- sau heterocatenari.

Denumirea ciclurilor. Aceasta se face prin adăugarea la numele care se referă la natura compusului a două prefixe : ciclo- urmat de al doilea prefix care indică numărul de atomi din ciclu (tetra- penta-, hexa etc) precum și terminația "an". De exemplu , Si_4 se numește ca ciclotetrasilan ; S_6 - ciclohexasulfan etc. În cazul heterociclurilor, se dă denumirea elementului mai electropozitiv urmată de o terminație care se referă la prezența celui de al doilea atom din heterociclu. De exemplu , pentru ciclurile :



și



denumirile vor fi : (a):ciclo-tribor-oxan și
(b):ciclo-trifosfor-azan

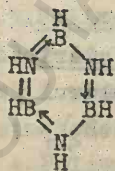
Formarea ciclurilor anorganice este determinată de o serie de factori dintre care natura elementelor caracterizată prin electronegativitățile lor, energiile de legătură precum și cei de natură sterică, joacă un rol primordial. Astfel, în cazul homociclurilor, capacitatea de concatenare și stabilitatea ciclurilor depinde în primul rând de electronegativitatea elementului din ciclu. De exemplu, elementele cu electronegativitatea $X < 2,5$, cum sînt C și Si, formează cicluri omogene stabile. În schimb, elementele cu $X > 2,5$ (N, O) formează cicluri omogene nestabile, foarte reactive din cauza tensiunii electronegative ce apare în structura compuşilor. La fel se întîmplă și cu elementele cu $X < 2,5$ (Si, P, As), care avînd proprietăți donoare, formează, de asemenea, cicluri reactive, datorită tensiunii electropozitive.

În cazul heterociclurilor, stabilitatea va fi cu atît mai mare cu cît media aritmetică a electronegativităților elementelor componente este mai apropiată de valoarea 2,5. Astfel se comportă perechile de elemente : B - C, B - N, B - S, B - O, C - C, C - Si, C - N, C - S, C - As, N - Si, N - S, N - P, S - P etc. Această comportare este în deplin acord cu tendința pronunțată de a forma cicluri anorganice.

Stabilitatea ciclurilor depinde în mare măsură de dimensiunile atomilor și de orientarea valențelor. Din acest punct de vedere, toți compuşii ciclici conțin unități structurale tetraedrice, AB_4 sau octaedrice AB_6 care se pot uni prin vîrfuri (AB_4) respectiv prin laturi și fețe comune (AB_6).

În privința naturii legăturii chimice din compuşii ciclici anorganici, aceștia conțin legături σ , π cît și dative. Astfel, în compuşii homociclici, atomii realizează de regulă legături covalente simple (σ) și mai rar și legături π .

În compuşii heterociclici, legăturile au caracter parțial ionic datorită diferenței de electronegativitate ΔX care este diferită de zero, astfel încît, alături de legături σ și π , apar și legături dative, donor-acceptor. De exemplu, în borazol, cu structura de mai jos,



alături de legături σ apar și legături dative $N \rightarrow B$ conjugate care asigură, ca și în cazul compuşilor organici cu legături duble conjugate, caracter aromatic. În acest caz, însă, legătura dativă, spre deosebire de ciclurile cu carbon ($p_{\pi} - p_{\pi}$), este de tip $p_{\pi} \rightarrow p_o$, deoarece borul participă cu un orbital p vacant (p_o)

iar atomul de azot cu doi electroni π dintr-un orbital p ($p_{2\pi}$).
La alte heterocicluri ce conțin perechile de atomi P-N și S-N, conjugarea este de tip $d_{\pi}-p_{\pi}$.

Polimeri anorganici

O serie de compuși anorganici simpli, cu rol de monomeri, dau prin reacții de polimerizare sau policondensare, produși macromoleculari sau polimeri anorganici.

Polimerii anorganici constau din înălțuirea mai multor unități structurale (monomeri) prin legături covalente sau coordinative, sub forma unor edificii catenare, reticulare sau spațiale.

În funcție de gradul de polimerizare "n", deosebim :

- a. polimeri inferiori ($n: 2-10$);
- b. oligopolimeri ($n: 30-40$);
- c. polimeri înalți ($n: 50$).

Mayer clasifică polimerii în : catenari, reticulari și tridimensionali. Korshak și Mazgura împart polimerii în următoarele clase:

a. monocatenari și b. heterocatenari .

În funcție de mecanismul de formare, Sowerby și Shaw deosebesc :

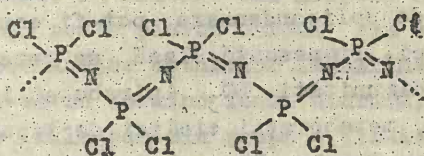
- a. polimeri de condensare ;
- b. polimeri de adiție ;
- c. polimeri de coordinare.

Dintre elemente, carbonul are cea mai mare tendință de a forma polimeri homocatenari. El este urmat de B, Si, Ge, Pb, As, Sn, Sb, Bi, Te și Tl - elemente cu electronegativități apropiate de valoarea 2,5, caracteristică carbonului. De menționat că elementele puternic electronegative (F, Cl, O, S), sau puternic electropozitive (metale alcaline și alcalino-pămîntoase) nu pot forma polimeri homocatenari, deoarece energia minimă de legătură care asigură stabilitatea speciilor polimere este de circa $155 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, valoare care nu se realizează în cazurile de mai sus pentru catenele $-E-E-E-\dots$. În schimb, polimerii heterocatenari ^{se} formează în cazul multor elemente (cu excepția gazelor rare, halogenilor și metalelor alcaline) pe baza unor energii de legătură mult mai mari în comparație cu polimerii homocatenari. Acesta este și motivul pentru care compușii heterocatenari se obțin sub forma unor substanțe solide, stabile, cu puncte de topire înalte.

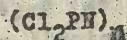
Dintre polimerii homocatenari, menționăm pe cei liniari (sulfur plastic, selenul metalic, forma cenușie, hexagonală, telurul metalic (romboedric), polisilanii- $(\text{SiH}_2)_n$; poligermanii- $(\text{GeH}_2)_n$;

ciclicei (ciclo-octa-sulfur- S_8 ; ciclo-octa-selenul- Se_8 ; silanii poli-ciclicei - $-(SiH)_n$), și spațiali (tridimensionali), ca de exemplu : B_{12} , diamantul, grafitul, siliciul, germaniu și staniul cenușiu, cu structuri de tipul diamantului, fosforul negru, violet și roșu.

Polimerii heterocatenari pot prezenta, de asemenea, structuri diferite, și anume : 1. liniari (catenari) - teflonul $-(CF_2)_n$, polichlorura de fosfonitril, $(Cl_2PN)_n$ sau cauciucul anorganic, nitrura de sulf polimeră- $(NS_2)_n$, oxidul de mercur etc. Structura unora dintre ei este prezentată mai jos :

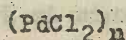
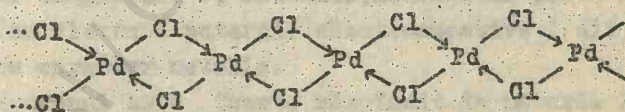
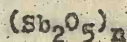
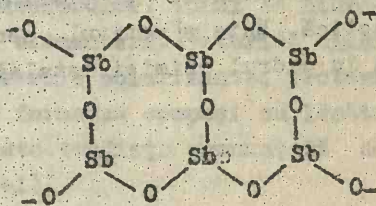
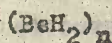
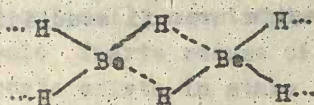


Structura polymerului



Structura polymerului $(NS_2)_n$

2. Polimeri ciclicei (cu lanțuri duble), ca de exemplu : hidrura de berilii, $(BeH_2)_n$; clorura de berilii în stare solidă, $(BeCl_2)_n$; anhidrida borică $-(B_2O_3)_n$, oxizii de fosfor și arsen (V), P_4O_{10} , As_4O_{10} , clorura de Pd(II), $(PdCl_2)_n$. Structurile unora din polimerii de mai sus, este redată astfel :



3. Polimeri cu structură spațială stratificată. Este cazul compuşilor de tipurile : acidul metaboric, nitrura de bor $(BN)_n$ - acesta din urmă cu o structură stratificată conținând plane paralele cu simetrie hexagonală, asemănătoare grafitului.

4. Polimeri cu structură tridimensională, ca de exemplu : $(Be_3N_2)_n$

cu rețea cubică, $(C_4B)_n$ -romboedrică, $(SiO_2)_n$ - tetraedrică, $(SiC)_n$ -cu rețea de tip diamant, izo- și heteropolianioni etc.

Dintre polimerii obținuți prin policondensare, se remarcă mai întâi izopolianionii și heteropolianionii care se obțin prin reacții de policondensare la care participă fie radicali acizi identici (izopolianioni) fie radicali acizi diferiți (heteropolianioni), apoi complexii polinucleari, polimerii de coordinație și clusterii. Aceștia pot prezenta structuri în lanțuri, ciclice, stratificate sau tridimensionale. Numeroși polimeri de policondensare pot fi considerați și compuși ciclici anorganici. Din această clasă se remarcă polianioni ai borului constituiți din unități BO_3 (piroborații - $M^{II}B_2O_5$) cu structură plan-trigonală, metaborații ciclici de tipul $(M^I BO_2)_n$; polianioni cu unități structurale BO_4 , polianioni ai siliciului (cu legături -Si-O-Si-, silicați cu unități structurale de tipul $(SiO_3)_n^{2n-}$, care se obțin prin unirea a 2, 3, 4 sau 6 tetraedri SiO_4^{4-} ; siliconii, siloxanii, polianionii acidului fosforic ($P_2O_7^{4-}$, $(PO_3)_n^{n-}$, polifosfați catenari - $[P_nO_{3n+1}]^{(n+2)-}$, metafosfați - $(HPO_3)_n$, cu $n = 1-6$.

Polimerii de coordinație, formează de regulă, complexii mononucleari ai metalelor cu o serie de liganzi di- și poli-dentați. Ei sînt foarte numeroși și prezintă o deosebită importanță teoretică și practică. Este și motivul pentru care aceștia vor fi studiați în detaliu în cadrul chimiei metalelor.

5. Hidrogenul

Hidrogenul a fost izolat pentru prima dată de către Cavendish (1766), iar numele (generator de apă) a fost dat de Lavoisier. Este primul element din sistemul periodic, avînd $Z=1$ și masa atomică $A=1$. Se găsește plasat, în mod obișnuit, în prima perioadă formată din două elemente, H și He, dar după caracterul său electrochimic poate fi plasat în oricare din grupele I...VII-A. În adevăr, atomul de hidrogen poate pierde unicul său electron de valență formînd ionul H^+ , asemănător metalelor lcalaline, dar poate, de asemenea, accepta un electron formînd ionul hidrură, H^- , întocmai ca și atomii elementelor halogene din grupa a VII-A. În ansamblu, însă, hidrogenul este un element cu caracter net nemetalic.

Relativa sîmplitate a structurii sale electronice nu trebuie înțeleasă, neapărat, și în sensul unei chimii foarte simple a acestui element. Din contra, în multe privințe, aceasta diferă foarte mult de proprietățile altor elemente.

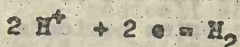
Cea mai importantă particularitate a atomului de hidrogen este faptul că, spre deosebire de alte elemente, electronul său de valență se găsește în mod direct în sfera de acțiune a nucleului său atomic, în absența unui strat electronic intermediar. Ionul de hidrogen, H^+ (protonul), constituie o particulă elementară. Datorită dimensiunii sale foarte reduse și acțiunii puternic polarizante, protonul nu poate exista în stare liberă și nu formează compuși cu legături ionice. Așadar, caracteristica lui este tendința pronunțată de a forma compuși covalenți ce conțin $H(+1)$.

Stările sale de oxidare sînt : $+I$, 0 și $-I$. Ca nemetal, formează ionul hidrură, H^- , care generează compuși ionici dar care poate juca și rol de donori (bază Lewis), deci de agent complexant, cu formare de anioni complecși. De asemenea, hidrogenul poate forma punți de hidrogen (cu elemente puternic electronegative) oit și compuși cu legături cu caracter metalic.

Hidrogenul este foarte răspîndit în natură. În partea terestră (atmosferă, litosferă și hidrosferă) conținutul său ^(în atomi) se cifrează în jur de 17 % (în apă, argile, petrol, organisme animale și vegetale etc). Apare și în stare liberă în emanațiile vulcanice sau în alte gaze naturale. Hidrogenul este cel mai abundant element din univers. El constituie aproape jumătate din masa Soarelui și a multor planete, fiind prezent și în atmosfera unor planete, comete, nebuloase și în spațiul interstelar. Practic, în univers, el este de $5 \cdot 10^4$ ori mai răspîndit decît siliciul și de $2 \cdot 10^3$ ori decît oxigenul.

5.1. Metode de obținere

Deoarece cea mai mare parte a hidrogenului se găsește sub formă combinată, în starea de oxidare +I, obținerea hidrogenului implică realizarea unor procese de reducere :



Reducerea se poate efectua pe cale chimică sau electrolitică.

Obținerea hidrogenului din compuși care conțin ionul H^+ implică, din contra, realizarea unui proces de oxidare :



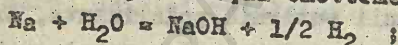
Si acest din urmă proces se poate efectua fie cu ajutorul oxidanților chimici fie prin electroliză.

5.1.1. Obținerea hidrogenului prin procese de reducere

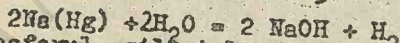
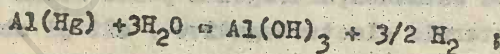
Cele mai importante surse de H^+ sînt apa, acizii, alți compuși ca CH_4 , o serie de baze etc. Ca reducători chimici, se utilizează metale active (Na, Zn, Al), nemetale reducătoare (C, P, Si) sau alți reducători.

În laborator, se utilizează următoarele variante :

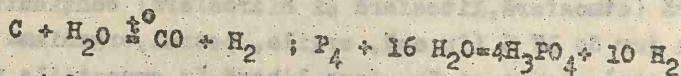
1. Reacția unor metale și nemetale cu apa. Metalele cele mai active, cu potențiale de reducere puternic negative (cele din grupele I-A, II-A), dau cu apa reacții exoterme, violente :



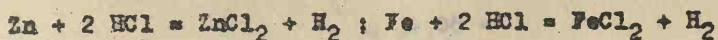
Magneziul descompune apa la $70^\circ C$. Alumiul reacționează numai cu vaporii de apă la temperaturi ridicate, iar zincul și fierul prin încălzire la incandescență. Pentru a obține o degajare lentă a hidrogenului, se pot utiliza amalgamele metalelor alcaline și de aluminiiu :



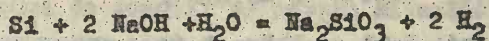
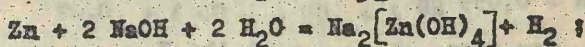
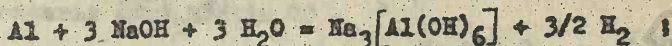
Carbonul, fosforul, siliciul, descompun, de asemenea, apa cu formare de hidrogen :



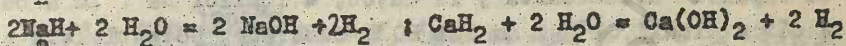
2. Reacția unor metale cu acizi. Este cea mai utilizată metodă de obținere a hidrogenului în laborator (cu ajutorul aparatului Kipp). Dintre metale, se folosesc : Zn, Fe, Mg, Al, Cd, sub formă de bare sau granule; ca acizi se folosesc : HCl (1:2), H_2SO_4 (1:20). Evident, în practică, se aleg acele metale care nu dau reacții violente, adică : Zn, Fe, Mg :



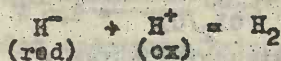
3. Reacția unor metale și nemetale cu caracter reductor cu hidroxizi alcalini. Unele metale, cum sînt : Al, Zn, Sn și nemetale (Si), reacționează, la cald, cu soluții apoase concentrate de baze tari, cu degajare de hidrogen :



4. Reacția hidrurilor ionice cu apa. Hidrurile metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase, descompun apa cu formare de hidrogen :



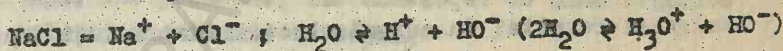
În astfel de reacții, au loc de fapt, procese redox de tipul :



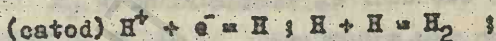
Produsul comercial, care conține 90 % CaH_2 , numit hidrolit, este utilizat cu mare eficiență.

În industrie

1. Electroliza soluțiilor apoase de electroliti. În scară industrială, hidrogenul se obține ca produs secundar la electroliza soluției apoase de NaCl (în vederea obținerii Cl_2 și NaOH). Mecanismul are în vedere următoarele procese :



În varianta "cu diafragmă", au loc reacțiile :



În soluție, se formează NaOH. În varianta "cu catod de mercur", se micșorează potențialul de depunere al sodiului pe catodul de mercur, în condițiile în care supratensiunea de descărcare a hidrogenului pe același catod este mult mai mare :



Aceasta se poate explica pe baza modificărilor de potențiale care au loc în condițiile concrete ale electrolizei. Astfel, în condiții

standard, $\xi_{\text{Na}^+}^0 = -2,7 \text{ V}$, iar pentru procesul $\text{H}^+ + e = \text{H}$, potențialul cuplului H^+/H_2 , se calculează cu ajutorul relației :

$$\xi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = \xi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + 0,06 \lg \frac{[\text{H}^+]}{(\text{pH}_2)^{1/2}}$$

sau : $\xi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \text{ pH}$

Deci la $\text{pH} = 7$, vom avea : $\xi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,414 \text{ V}$

În condițiile date, cînd $\text{NaCl} = 315 \text{ g/l}$ iar catodul este de mercur, potențialele de descărcare devin : $\xi_{\text{Na}^+} = -1,76 \text{ V}$ iar $\xi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -2,1 \text{ V}$, ceea ce explică descărcarea, la catod, a ionilor Na^+ . La anod, se vor descărca ionii Cl^- și nu cei HO^- , deoarece, potențialele cuplurilor respective vor fi :

$$\xi_{\text{O}_2/\text{HO}^-} = 1,9 \text{ V} ; \xi_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = 1,6 \text{ V}$$

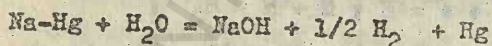
față de valorile din condițiile standard, adică :

$$4 \text{ HO}^- = 2 \text{ H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4 e^- ; \xi_{\text{O}_2} = \xi_{\text{O}_2}^0 + \frac{0,06}{4} \lg \frac{p_{\text{O}_2}}{(\text{a}_{\text{HO}^-})^4}$$

cu valoarea : $\xi_{\text{O}_2} = 1,23 - 0,059 \text{pH}$. La $\text{pH} = 7$, $\xi_{\text{O}_2} = +0,81 \text{ V}$

Pentru semi-reacția : $2\text{Cl}^- = \text{Cl}_2 + 2 e^-$, potențialul standard de electrod, este $\xi_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = 1,36 \text{ V}$.

Amalgamul rezultat în cursul electrolizei soluției apoase de NaCl , cu catod de mercur, este apoi descompus cu apă caldă, cînd se obține hidrogen (ca produs secundar al electrolizei) :



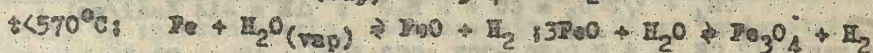
Se mai utilizează, în practică, și electroliza unei soluții apoase de H_2SO_4 de concentrație 10 %. În acest caz, au loc următoarele procese :



În condițiile în care, $\xi_{\text{HO}^-} = +0,8 \text{ V}$; $\xi_{\text{HSO}_4^-} = 2 \text{ V}$ iar $\xi_{\text{H}^+} = -0,4 \text{ V}$, urmează că, la electrozi, au loc următoarele reacții :



2. Descompunerea apei cu fer la temperaturi ridicate. Ferul, la temperaturi ridicate de $500-900^\circ\text{C}$ descompune apa sub formă de vapori :



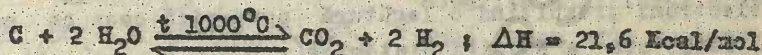
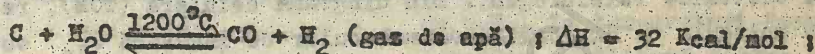
Ferul se recuperează din produşii de reacţie prin reducere cu gaz de apă sau de coocserie care conţin CO :



Cele două tipuri de reacţii se pot face alternativ.

3. Descompunerea apei cu cărbune incandescent sau cu fosfor .

Mari cantităţi de hidrogen, necesare industriei chimice , se obţin prin descompunerea apei cu C incandescent :



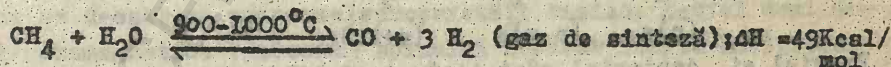
Ambele reacţii sînt endoterme. Prin acţiunea vaporilor de apă asupra amestecului de gaze, în prezenţa unui catalizator ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$), încălzit la 350°C , monoxidul de carbon este convertit în CO_2 , conform reacţiei exoterme :



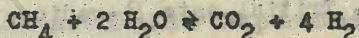
Monoxidul de carbon se poate îndepărta din sistem şi prin răcire la -190°C , cînd el lichefiază. Dioxidul de carbon este îndepărtat prin absorbţie în apă, sub presiune, iar urmele de CO sînt reţinute cu ajutorul unei soluţii amoniacale de Cu_2Cl_2 .

În cazul utilizării fosforului în reacţia cu vaporii de apă, se obţine, alături de H_2 , şi acid fosforic.

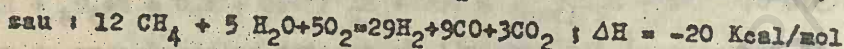
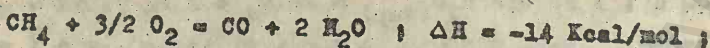
4. Reacţia gazului metan cu apă. Bazele naturale cu un conţinut ridicat în CH_4 dau, cu vaporii de apă, reacţia reversibilă şi endotermă :



În acelaşi timp, mai poate avea loc şi reacţia :



Deoarece prima reacţie este endotermă şi are loc cu o creştere de volum, deplasarea echilibrului în sensul reacţiei directe este favorizată de temperaturi ridicate şi presiuni mici. În adevăr, în industrie, se lucrează la : $t = 1300^{\circ}\text{C}$; $p = 1 \text{ atm}$; catalizatori de tip NiO-MgO pe suport de argilă. Pentru a evita scăderea temperaturii sub o anumită limită, o parte din CH_4 se arde conform ecuaţiei :



Purificarea gazului de sinteză se realizează ca și la gazul de apă.

5. Obținerea hidrogenului din gazele de cocserie. În unele cazuri hidrogenul se poate obține și din gazele de cocserie care au următoarea compoziție : 50 % H_2 ; 24 % CH_4 , 15 % N_2 ; 5 % CO și 6 % CO_2 .

5.2. Proprietăți fizice

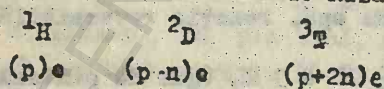
În condiții obișnuite, hidrogenul este un gaz ce conține molecule diatomice (dihidrogen). Din diagrama celulară (TOM), rezultă că în molecula de H_2 , orbitalul molecular de legătură σ_{1s} este populat cu 2 electroni, rezultând o legătură puternică ceea ce conferă o mare stabilitate a speciei diatomice :



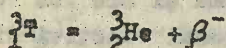
Alte specii posibile, conținând hidrogen, sînt : H_2^+ , H_3^+ .

În condiții normale, este un gaz fără culoare gust și miros. Este cel mai ușor dintre toate gazele (elementele), adică de 14,5 ori mai ușor decît aerul (2/28,9). Avînd masă moleculară mică, se propagă relativ ușor în spațiu, adică are viteza de difuziune cea mai mare. Este bun conducător de căldură, proprietate ce-l aseamănă cu metalele. Este foarte puțin solubil în apă, dar se dizolvă în solvenți organici. Prezintă valori foarte coborîte ale temperaturilor de topire ($-259,1^\circ\text{C}$) și de fierbere ($-252,6^\circ\text{C}$).

Hidrogenul are 3 izotopi : ^1_1H (protiul), ^2_1H sau ^2_1D (deuteriu) și ^3_1H sau T (tritiu), cu numerele de masă : 1, 2 respectiv 3 :



Protii și deuteriul sînt izotopi stabili. Compoziția izotopică normală a compuşilor naturali cu hidrogen are raportul D/H = 1:6800 (exprimat în număr de atomi). Tritiul este β -radioactiv cu timpul de înjumătățire de 12,26 ani. :



Tritiul se găsește în proporție de $4 \cdot 10^{-5}$ atomi/100 atomi de hidrogen și în jur de $3 \cdot 10^{-8}$ atomi / 100 atomi de hidrogen din precipitațiile atmosferice. El se poate forma, aparent, din azotul atmosferic prin reacția nucleară : $^{14}_7\text{N}(n, ^3_1\text{H}) ^{12}_6\text{C}$.

În funcție de compoziția isotopică, se pot forma următoarele specii moleculare diatomice: hidrogenul ușor, H_2 ; hidrogenul greu, D_2 ; ditritiul, T_2 ; protodeuteriu, HD ; prototritiu, HT și deuterotritiu DT .

Hidrogenul solid prezintă o rețea hexagonală. Molecula, în stare gazoasă, disociază în atomi numai la temperaturi de peste $2000^\circ C$.

Hidrogenul gazos (dihidrogenul) prezintă fenomenul de alotropie dinamică putând exista în două forme: o - și p -hidrogen. F. Hund a arătat că această alotropie se datorează celor două posibilități de cuplare a spinilor nucleari din moleculă. În forma o - H_2 , spinii nucleari sînt paraleli iar în forma p - H_2 , spinii nucleari sînt antiparaleli; fig.5.1. Hidrogenul natural constă din 3 volume de o - H_2 și un volum

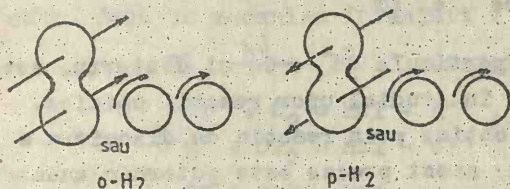


Fig.5.1. Orientarea spinilor nucleari în o - H_2 și p - H_2

de p - H_2 . La temperaturi foarte coborîte echilibrul dintre cele două forme este deplasat către p - H_2 , forma cea mai coborîtă din punct de vedere energetic. La temperaturi mai ridicate decît $25^\circ C$, predomină forma o - H_2 . Transformarea o - $H_2 \longrightarrow p$ - H_2 constituie un proces exoterm

și deci implică disocierea moleculei și recombinația atomilor cu recuplarea spinilor nucleari paralel sau antiparalel, conform proporțiilor la echilibru. Conversia este lentă fiind însoțită de evaporarea unei mari cantități de hidrogen din lichidul inițial. Este și motivul pentru care pentru conservarea hidrogenului în stare lichidă, el trebuie în permanență răcit. În practică, prin lichefierea hidrogenului în prezența unui catalizator de oxid de $Fe(III)$, se obține un grad de transformare de 99 % în p - H_2 , fără să fie nevoie de răcire. Cele două forme se deosebesc prin unele proprietăți fizice. Astfel deși ambele sînt diamagnetice (datorită spinului nuclear foarte mic), forma p - H_2 prezintă valori mai mari ale conductivității termice și a căldurii specifice decît o - H_2 . Cele două forme se pot separa prin adsorbție pe cărbune activ; la temperatura aerului lichid, forma o - H_2 este mai puțin reținută pe cărbune decît forma p - H_2 .

Deuteriul se obține în special prin electroliza apei cînd se descarcă mai întîi 1H iar electrolitul (apa) se îmbogățește în 2D . Apa rezultată se supune unor distilări fracționate cînd se obține apa grea iar aceasta din urmă seeste ulterior din nou supusă electrolizei care poate conduce la deuteriu pur. Dintr-o tonă de apă, se obține

o cantitate de 10 cm^3 de D_2O . Apa grea este utilizată drept moderator al neutronilor în reactoarele nucleare. Având o mobilitate mai mică (datorită masei atomice mai mici a deuteriului), moleculele conținând izotopul D se utilizează ca atomi marcați în studiul unor mecanisme de reacții pe baza urmăririi unor procese chimice mai lente.

Tritiul se formează în straturile superioare ale atmosferei în urma unor reacții nucleare induse de razele cosmice :

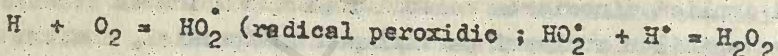


Astfel de reacții se realizează în mod frecvent în reactorii nucleari.



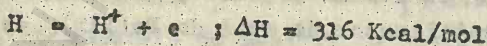
Este radioactiv, prin emisie de particule β^- . Ca și deuteriu, este utilizat ca traser (radioactiv) în studiul unor reacții chimice.

Hidrogenul atomic, H, se obține prin reacția de disociere a hidrogenului molecular. Deoarece acest proces este puternic endoterm, în practică, reacția are loc prin trecerea unui curent de hidrogen gazos peste un arc voltaic cu electrozi de wolfram. Ca specie chimică el este mult mai reactiv decât forma moleculară; astfel el este un reducător puternic :



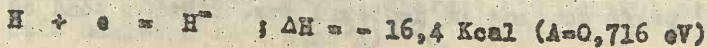
Hidrogenul atomic se obține și prin reacții chimice ca de exemplu cea dintre Zn și HCl.

Ionul de hidrogen (protonul), H^+ , se formează prin cedarea unicului său electron :



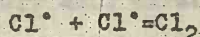
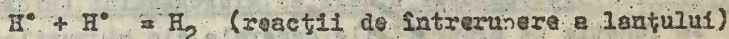
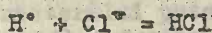
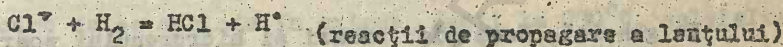
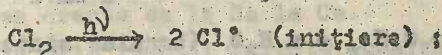
El este un simplu nucleu atomic, fără electroni, cu o sarcină pozitivă concentrată într-un volum extrem de mic. Raza sa ionică este de $5 \cdot 10^4$ ori mai mică decât cea a ionului Li^+ . Datorită volumului său foarte mic, el manifestă acțiuni puternic polarizantă a dică produce deformări considerabile ale învelișurilor electronice ale unor ioni negativi ; de aici rezultă și caracterul parțial covalent al legăturilor chimice pe care le formează protonul. Sub forma H^+ îl întâlnim în special în compuşii cu nemetalele. Protonul are o viață foarte scurtă; fie că trace în H^0 , când întâlnește un electron, fie că se hidratează ca H_3O^+ (hidroniu), în soluții acide sau neutre.

Ionul hidrură, H^- , se formează conform reacției :



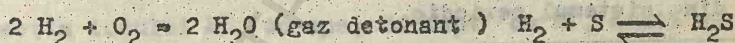
5.3. Proprietăți chimice

În condiții obișnuite, hidrogenul molecular prezintă o reactivitate scăzută. Stabilitatea mare a moleculei de hidrogen se explică pe baza energiei mari de legătură ($\Delta H_{H-H} = 436 \text{ kJ.mol}^{-1}$). În condiții speciale, însă, hidrogenul reacționează cu alte elemente și substanțe compuse manifestându-și, în primul rând, caracterul său reducător. În acest sens, reacționează diferențiat cu nemetalele (halogeni, O_2 , S, N_2 , P, C, Si), cu unii oxizi metalici și cu alți compuși cu caracter oxidant. Dintre halogeni, cel mai ușor reacționează cu fluorul, chiar la întuneric și la -252°C cu formare de HF ; reacția este explozivă. Cu clorul, reacția este inițiată prin încălzire sau iradiere și decurge după un mecanism în lanț :



Reacțiile cu Br_2 și I_2 sînt mult mai complexe (lanțuri ramificate - în cazul iodului) și decurg conform unor procese reversibile (reacția de formare a HI este endotermă).

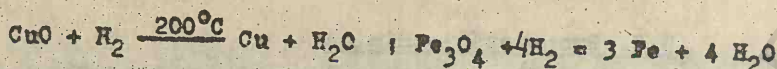
Cu oxigenul molecular, hidrogenul reacționează sub acțiunea unei scînteii electrice, iar cu sulful - la 250°C :



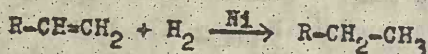
Hidrogenul reacționează cu azotul în condiție deosebite, conform reacției reversibile care are loc cu micșorare puternică de volum și cu efect exoterm. În aceste condiții, deplasarea echilibrului în sensul reacției directe necesită presiuni ridicate ($300-1000 \text{ atm}$), temperaturi relativ joase (se lucrează la $450^\circ-500^\circ\text{C}$ pentru a realiza viteze mai mari de reacție) și în prezența unor catalizatori (pe bază de oxizi de fer) :



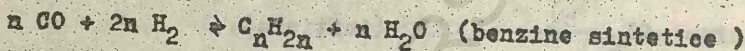
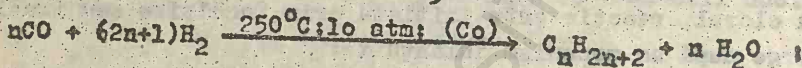
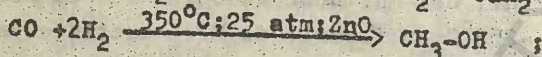
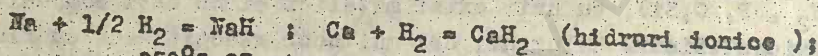
Ca reducător, hidrogenul reacționează cu o serie de oxizi metalici cu obținerea metalelor. Astfel de reacții au loc cu oxizii metalelor mai puțin active (Cu, Fe, W etc) cu entalpii de formare mai mici decît valoarea corespunzătoare pentru apă :



Este, de asemenea, folosit la hidrogenarea compuşilor organici nesaturaţi :



Faţă de reducători puternici, cum sînt metalele foarte active (alcaline şi alcalino-pămîntoase) Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba, hidrogenul se manifestă ca oxidant : în schimb, faţă de CO, el este reducător :



În general, compuşii binari ai hidrogenului poartă denumirea de hidruri.

5.4. Compuşii binari ai hidrogenului (hidruri) H_2E .

În funcţie de proprietăţile generale ale hidrurilor diferitelor elemente, se disting următoarele clase :

a. hidruri ionice ;

b. hidruri covalente ; b_1 : hidruri volatile ; b_2 : hidruri deficitare în electroni, cu tendinţă de polimerizare ;

c. hidruri interstiţiale.

În tabelul de mai jos, se prezintă tipurile de hidruri ale elementelor din sistemul periodic.

<u>LiH</u>	<u>(BeH₂)_x</u>		<u>(BH₃)_x</u>	<u>CH₄</u>	<u>NH₃</u>	<u>H₂O</u>	<u>HF</u>
<u>NaH</u>	<u>MgH₂</u>		<u>(AlH₃)_x</u>	<u>SiH₄</u>	<u>PH₃</u>	<u>H₂S</u>	<u>HCl</u>
<u>KH</u>	<u>CaH₂</u>	<u>(Hidruri intersti-</u> <u>ţiale ale metale-</u> <u>lor tranziţiona-</u> <u>-le</u>	<u>(CaH₃)_x</u>	<u>GeH₄</u>	<u>AsH₃</u>	<u>H₂Se</u>	<u>HBr</u>
<u>RbH</u>	<u>SrH₂</u>		<u>(InH₃)_x</u>	<u>SnH₄</u>	<u>SbH₃</u>	<u>H₂Te</u>	<u>HI</u>
<u>GaH</u>	<u>BaH₂</u>		<u>(TlH₃)_x</u>	<u>PbH₄</u>	<u>BiH₃</u>	<u>H₂Po</u>	-
Blocul s		Blocul d		Blocul p			

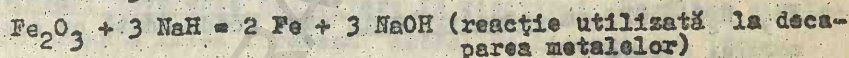
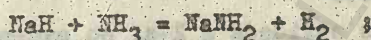
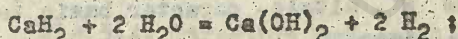
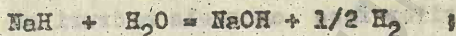
Notăţii : hidruri ionice ; () hidruri covalente

cu caracter deficitar în electroni ; == ; hidruri covalente ; ----- : hidruri interstiţiale.

a. Hidruri ionice. Elementele metalice, puternic electropozitive, cum sînt cele din grupa s I-A și s II-A, cu excepția beriliului, formează hidruri ionice ce conțin ionul hidrură, H^- . Sînt substanțe solide, cristalizate cu caracter salin. La electroliza topiturilor lor, la anod se obține hidrogen prin descărcarea ionului H^- . Proprietățile lor fizice se aseamănă cu cele ale halogenurilor alcaline; raza ionului H^- este 1,47 Å apropiată de $r_{F^-} = 1,36$ Å. Punctele lor de topire și de fierbere, sînt la fel de ridicate ca și în cazul halogenurilor alcaline.

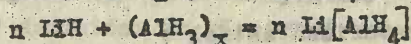
Hidrurile ionice sînt, în general, substanțe foarte reactive; reactivitatea crește de la Na la Cs.

Se obțin prin reacții directe, la încălzire (350-400°C). Cu excepția NaH, care nu se aprinde în oxigen decît la 230°C, celelalte se aprind chiar în contact cu aerul; sînt deci reducători puternici. Datorită caracterului puternic reducător al ionului hidrură, ele se utilizează drept reducători în chimie. Astfel, reacționează cu apa, amoniacul, unii oxizi metalici etc.:



Reacția ionului H^- cu apa, de fapt cu H^+ , arată că H^- este o bază Brønsted foarte puternică și deci hidrurile ionice prezintă caracter puternic bazic.

Alături de caracterul puternic reducător ($E^\circ_{H_2/H^-} = -2,25$ V), ionul H^- prezintă și proprietăți de bază Lewis (donor de electroni, ligand) formînd o serie de combinații complexe de tipul hidruri-metalatilor:



Acste hidruri complexe se utilizează de asemenea ca reducători.

b. Hidruri covalente

b₁. Hidruri covalente volatile. Elementele din grupele IV-A... VII-A formează hidruri moleculare covalente, volatile. Studiul termodinamic al acestora conduce la o serie de aprecieri foarte utile.

Astfel valorile punctelor de topire și ale punctelor de fierbere ca și entalpiile de vaporizare și distanțele element-hidrogen, cresc în grupe și în perioade odată cu creșterea numărului atomic Z ; figurile 5.2. și 5.3. Polaritatea moleculelor scade în grupă de sus

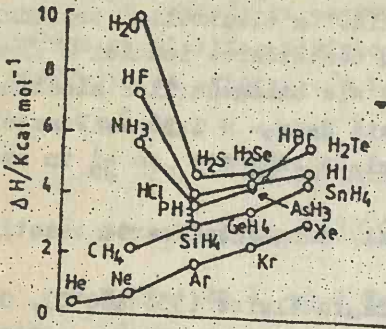


Fig. 5.2. Variația entalpiei de vaporizare a hidrurilor moleculare și a gazelor rare

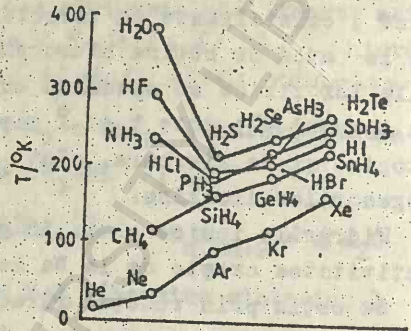
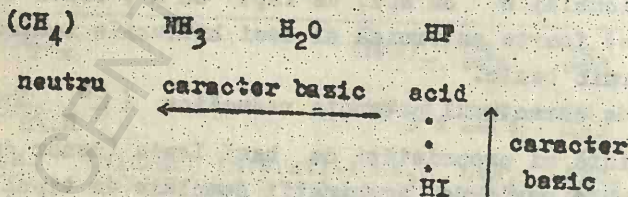


Fig. 5.3. Variația temperaturii de fierbere (ebul.) a hidrurilor moleculare și a gazelor rare

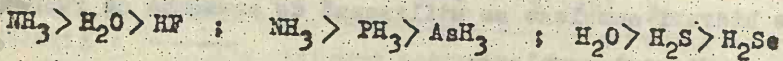
în jos și crește în perioade de la stînga-la dreapta. Aceste variații ale proprietăților hidrurilor face ca unele hidruri să manifeste caracter acid- donoare de H^+ , altele- caracter bazic (acceptoare de H^+) iar altele să fie neutre.

Hidrurile elementelor din perioada a 2-a, cu excepția CH_4 , deci NH_3 , H_2O , HF , au caracter bazic care scade odată cu creșterea numărului atomic Z :

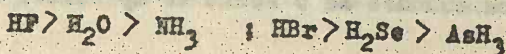


În reacțiile lor cu acizii, se formează speciile protonate corespunzătoare: $NH_3 + H^+ = NH_4^+$; $H_2O + H^+ = H_3O^+$; $HF + H^+ = H_2F^+$

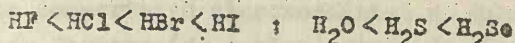
Astfel, bazicitatea lor variază astfel:



Caracterul acid al hidrurilor crește în perioade de la stînga spre dreapta datorită creșterii numărului atomic Z și deci a repulsiei dintre proton și nucleu:



În grupe, caracterul acid crește de sus în jos, odată cu creșterea numărului atomic Z :



Pe baza variației energiei de legătură, se poate aprecia și faptul că stabilitatea lor scade, în grupe, cu creșterea numărului atomic și, la fel, ea scade și în perioade de la stînga către dreapta.

Structura hidrurilor moleculare se explică pe baza modelului lui Gillespie. Astfel, unghiul de legătură din molecula NH_3 , de geometrie pseudotetredrică (sp^3) este mai mic decît cel din metan, CH_4 (tetraedru regulat, sp^3 , $109^\circ 28'$) din cauza repulsiei pe care o exercită perechea de electroni neparticipanți asupra perechilor de legătură ; valoarea sa este de $106,7^\circ$. Deoarece în molecula de apă, există două perechi de electroni neparticipanți, efectul este mai puternic iar unghiul $H-O-H$ scade mai mult, avînd valoarea $104,5^\circ$; fig.5.4.

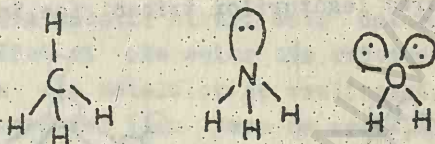
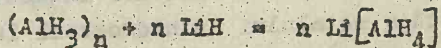


Fig.5.4. Structura moleculelor CH_4 , NH_3 și H_2O

b₂. Hidruri covalente deficitare în electroni .Beriliul și elementele din grupa a III-A formează astfel de hidruri sub forma unor substanțe solide ,cu proprietăți intermediare celor ionice și interstițiale.

Caracteristica generală de compus deficitar în electroni este evidentă la elementele grupei a III-A care nu realizează decît 3 legături σ prin participarea celor 6 electroni, în compuşii de forma H_3E , fapt ce conferă moleculei un anumit grad de nestabilitate. Astfel, ele nu se vor găsi sub formă de molecule simple- monomeri, ci sub formă de dimeri, trimeri... polimeri, formați pe baza unor legături tricentrice (punți de hidrogen) ; figurile 5.5. și 5.6.

Caracterul deficitar în electroni se manifestă și prin proprietatea lor de a reacționa ușor cu hidrurile ionice (donori de electroni) pentru a forma hidruri complexe :



În cazul beriliului, monomerul BeH_2 se stabilizează prin polimerizare cu formarea speciei Be_nH_{2n} , $(BeH_2)_n$, în care punțile de hidrogen au fost identificate prin spectroscopie în i.r.

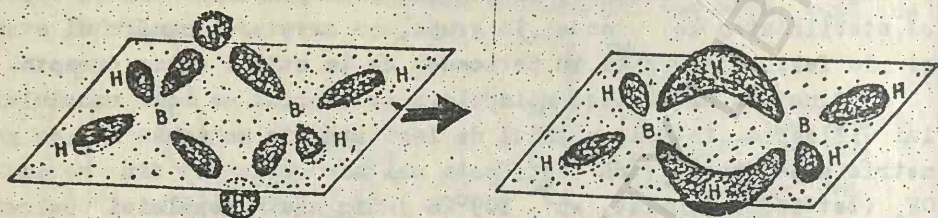
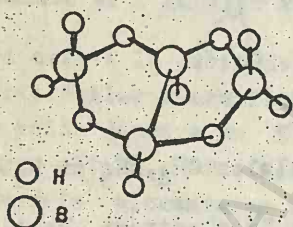
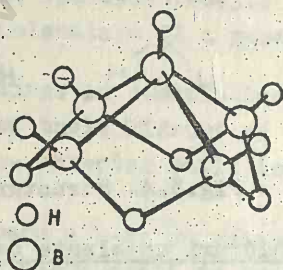


Fig.5.5. Formarea legăturilor tricentrice în diboran, B_2H_6



(a)



(b)

Fig.5.6. Structura tetraboranului, B_4H_{10} (a) și a penta-boranului-9, B_5H_9 (b).

Hidruurile elementelor cele mai electronegative sînt asociate prin punți de hidrogen care influențează unele proprietăți fizice ca puncte de topire și de firebere, căldură de vaporizare etc. Astfel se explică de ce HF , H_2O , NH_3 și în mai mică măsură HCl , au entalpii de vaporizare mai mari decît celelalte hidruri din grupa respectivă (proprietate anormală) atîta timp cît, conform regulii generale, aceste proprietăți variază liniar cu masa moleculară a compuşilor.

c. Hidruri interstițiale. Metalele tranziționale formează cu hidrogenul hidruri cu aspect metalic numite hidruri interstițiale. Ele se obțin prin reacția directă a metalului cu hidrogenul în diferite condiții de temperatură și presiune.

Din comportarea electrochimică și din studiul valorilor entalpiilor de formare (de același ordin de mărime ca și la hidruurile ionice) ale acestor substanțe, rezultă că molecula de hidrogen se disociază în atomi în momentul dizolvării în metal prin intercalarea lor în interstițiile libere ale rețele metalice compacte. Ele au compoziții nestoechiometrice; cantitatea de hidrogen absorbit depinde de condițiile de lucru. De exemplu se obțin compoziții ca: $TiH_{1,7}$; $ZrH_{1,9}$; $PdH_{0,6}$ etc. În acest sens, au fost emise două ipoteze. Prima consideră că hidrogenul poate ceda electroni în banda de conducție a metalului și deci substanța prezintă proprietăți metalice. Cea de a doua consideră că hidrogenul poate primi electroni din banda de conducție care devine parțial liberă (proprietăți metalice).

Compoziția acestor hidruri este determinată de dimensiunile atomilor străini și ale celor din rețeaua de bază. Astfel, în rețelele compacte ale metalelor se realizează, în general, interstiții (goluri) tetraedrice (cu raza de cca $0,41 \text{ \AA}$) și interstiții octaedrice (cu raza $= 0,53 \text{ \AA}$). Față de carburile, borurile sau nitruurile interstițiale în care atomii de C, B sau N, mai voluminoși ($r_C = 0,77 \text{ \AA}$) vor ocupa interstițiile octaedrice, atomul de hidrogen (într-o primă aproximație cu $r_H = 0,37 \text{ \AA}$) nu poate ocupa decât interstițiile tetraedrice. Când toate interstițiile sînt ocupate de atomi străini, se realizează compoziții de tipul MH_2 ; cînd numai $1/2$ din goluri sînt ocupate, se formează compoziții MH iar cînd numai $1/4$ din goluri sînt ocupate se realizează compoziții M_2H .

Utilizările hidrogenului

Hidrogenul este utilizat pe scară largă în industriile chimice anorganice și organice, la obținerea amoniacului, metanolului, acidului clorhidric, în procesele de hidrogenare a grăsimilor, hidrocarburilor, cărbunului (combustibili). Flacăra oxihidrică, prin temperatura mare care se obține, este folosită la tăierea și sudarea metalelor greu fuzibile, a cuarțului etc. Hidrogenul solid este utilizat drept combustibil. Izotopii hidrogenului, tritiul și deuteriul prezintă o importanță deosebită în ingineria nucleară pentru implementarea reacțiilor nucleare.

6. Grupa a VIII-A. Gaze rare

Grupa a VIII-A sau zero conține 6 elemente numite gaze rare (argonide) : heliu (He), neon (Ne), argon (Ar), kripton (Kr), xenon (Xe) și radon (Rn). Denumirea acestor elemente de "gaze inerte" este pămărită.

Prin poziția lor în sistemul periodic, ele separă elementele cu caracter nemetalic pronunțat - grupa a VII-A, de cele cu caracter metalic tipic - grupa a I-A.

Fiind situate în grupa a VIII-A, ele au configurațiile electronice de valență stabile $1s^2$ respectiv ns^2np^6 , cu $n=2-6$ și prezintă o reactivitate scăzută. Unele proprietăți ale gazelor rare sînt prezentate în tabelul 6.1.

Tab.6.1. Unele proprietăți ale gazelor rare

Element	Simbol	Z	Config. electronică periferică	Raza moleculară (Å)	Energ. de ionizare (eV)	t.t. (°C)	t.f. (°C)
Heliu	He	2	$1s^2$	1,22	24,58	-269	-272
Neon	Ne	10	/He/ $2s^22p^6$	1,6	21,56	-246	-249
Argon	Ar	18	/Ne/ $3s^23p^6$	1,92	15,76	-186	-189
Kripton	Kr	36	/Ar/ $3d^{10}4s^24p^6$	1,98	13,99	-153	-157
Xenon	Xe	54	/Kr/ $4d^{10}5s^25p^6$	2,18	12,13	-108	-112
Radon	Rn	86	/Xe/ $4f^{14}5d^{10}6s^26p^6$	2,2	10,75	-62	-71

Elementele din grupa a VIII-A se mai numesc și argonide (structuri argonidice), ce semnifică (în limba greacă) reactivitate mică.

Primul gaz rar, argonul, a fost identificat de Rayleigh (1899) și Ramsay (1894). Astfel, Rayleigh a observat că azotul separat din aer are o densitate mai mare decît cel obținut pe cale chimică din combinațiile sale :

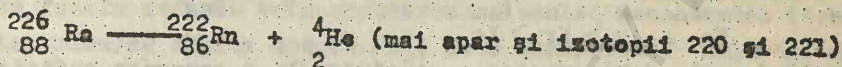
1 litru N_2 (din aer)1,2572 g ;

1 litru N_2 (din compuși chimici) ...1,2505 g

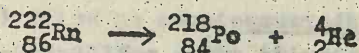
Cauza acestei diferențe a fost atribuită faptului că azotul molecular conține într-o proporție foarte mică un gaz rar cu densitatea mai mare decît cea a azotului. Ulterior, în anul 1897, s-a demonstrat că de fapt acest gaz este un amestec de elemente ale grupei a VIII-A în care predomină argonul. Denumirea sa provine de la cuvîntul grec a argon = fără energie (inert).

6.1. Răspindire în natură. Separarea gazelor rare.

Gazele rare, cu excepția radonului, se găsesc în cantitatea cea mai mare în atmosferă. Heliul se mai găsește în unele hidrocarburi gazoase, în unele minerale radioactive ca incluziuni și în unele izvoare minerale. Cu excepția radonului, celelalte elemente formează nuclee stabile. Radonul rezultă în procesul de desintegrare a Ra:



Neonul însoțește, de regulă, heliul. Toți izotopii radonului sînt nestabili, emițînd particule α :



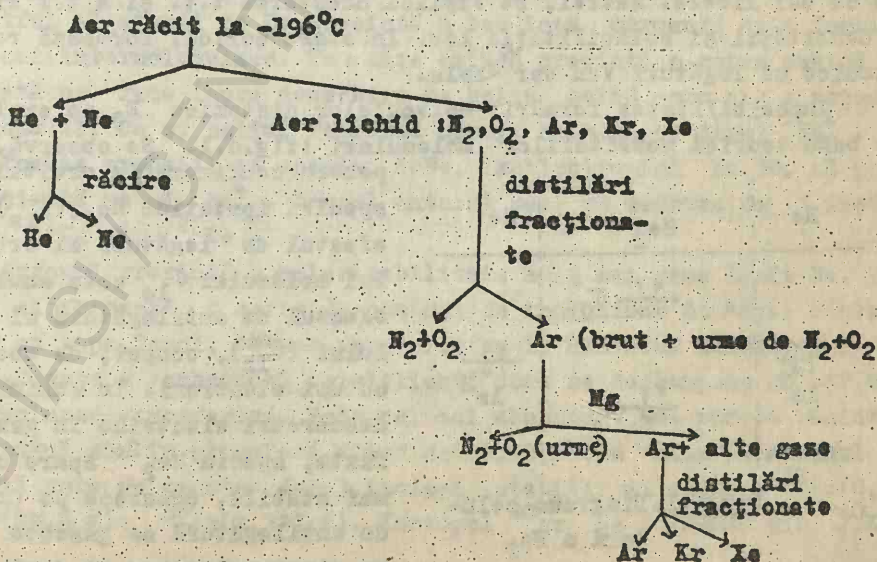
Separarea gazelor rare. Gazele rare se obțin din aerul lichid.

În acest scop se utilizează două metode fizice de separare și anume:

- separarea prin distilarea fracționată a aerului lichid;
- separarea prin adsorbția gazelor rare pe cărbune activ, la temperatura aerului lichid.

a. Separarea prin distilarea fracționată a aerului lichid.

Prin răcirea aerului lichid la -195°C , se obțin în principiu două fracțiuni: una grea ce conține $\text{N}_2, \text{O}_2, \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$ și una ușoară ce conține He și Ne. Prin distilarea fracționată a acestora se realizează o separare a gazelor rare în concentrații dorite. Urmele de oxigen și azot se elimină folosind Mg, Ca etc. În schema de mai jos, se prezintă etapele unei astfel de separare:



b. Separarea prin adsorbție pe cărbune activ

În acest timp se procedează la adsorbția și desorbția selectivă a gazelor rare pe cărbune activ obținut din nucleu de cocos, la -195°C . Separarea lor se bazează pe principiul conform căruia capacitatea de adsorbție a gazelor pe cărbune activ este proporțională cu masa atomică (moleculară) a gazului rar. Deci la temperatura aerului lichid, se vor adsorbi mai întâi gazele mai grele, în ordinea: $\text{Xe} > \text{Kr} > \text{Ar}$. La încălzire, gazele se desorb în ordine inversă, adică:

$$\text{Ne} > \text{Ar} > \text{Kr} > \text{Xe}$$

Repetând cele două procese, se ajunge la o separare suficient de avansată.

5.2. Proprietățile gazelor rare

Proprietăți fizice. Elementele din grupa a VIII-A formează molecule monoatomice. În condiții normale sînt gaze incolore, cu excepția radonului care este slab albastru. În anumite condiții, ca de exemplu, în tuburile de descărcare ele dau spectre caracteristice: He-galben; Ne-roșu. Au puncte de topire și de fierbere foarte coborîte; gazul este cu atât mai greu lichefiabil cu cît masa sa moleculară este mai mică. Raportul C_p/C_v este apropiat de valoarea teoretică (1,66) caracteristică gazelor monoatomice.

Între atomii gazelor rare se manifestă forțe slabe de tip Van der Waals- forțe de dispersie ce se exercită între molecule nepolare simetrice. Cu creșterea numărului atomic, electronii periferici ai atomilor sînt tot mai slab reținuți de nucleu și mișcările lor devin din ce în ce mai libere. Astfel, se explică creșterea t.t. și a t.f. cît și a densității și solubilității lor. În stare solidă, formează rețele atomice cu legături Van der Waals.

Imposibilitatea formării moleculelor diatomice E_2 se explică pe baza teoriei orbitalilor moleculari (fig.6.1. Se observă, că

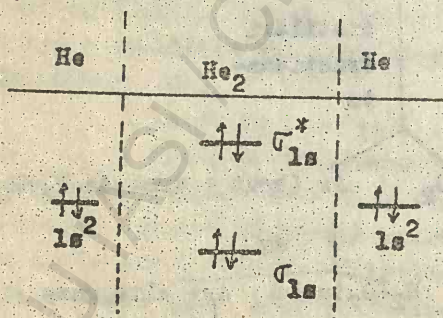


Fig.6.1. Diagrama celulară a He_2

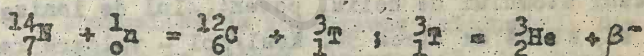
pentru configurația orbitală a speciei ipotetice He_2 , $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2$, efectul de legătură al orbitalului molecular σ_{1s} este anulat de efectul de antilegătură al orbitalului (σ_{1s}^*) , ocupat, de asemenea, cu doi electroni. În schimb, prin descărcări electrice în gaze rarefiate, specia He_2^{2+} apare ca fiind mai stabilă, deoarece pe orbitalul de antilegătură se găsește numai un singur electron și deci acesta

nu anulează complet efectul de legătură al orbitalului (σ_{1s}).

Heliul se remarcă, prin structura sa electronică, $1s^2$, printr-o remarcabilă stabilitate, avînd valoarea cea mai mare a energiei de ionizare (24,56 eV); atomul se caracterizează, însă, printr-o polarizabilitate foarte redusă, chiar nulă. Aceasta explică punctele de topire și de fierbere foarte coborîte cît și faptul că heliul solid se obține numai la presiuni foarte mari. La fel, solubilitatea sa în apă este foarte redusă. Prin excitarea moleculei monoatomice (descărcări electrice) se obține specia He_2^+ , cu o stabilitate mult mai mică comparabilă cu cea a speciei HeH^+ . El este unul din elementele cele mai abundente din Univers (în atmosfera soarelui, stelelor și a Meteoritilor) fiind un amestec de doi izotopi: 4He și 3He . Acumularea de nucleee de 4He în univers se datorează reacțiilor termonucleare de forma:



Heliul se acumulează în scoarța terestră și în atmosferă prin emisii de radiații α -nuclee de heliu dublu ionizate, de către o serie de elemente. Izotopul 3He se formează prin reacții nucleare induse de radiațiile cosmice:



Nucleeele de heliu, 4He (particule α) sînt suficient de stabile și sînt utilizate în desfășurarea reacțiilor nucleare.

Neonul se deosebește de heliu prin polarizabilitatea sa evidentă astfel că atomii de Ne prezintă o tendință marcantă de a forma legături intermoleculare. În stare solidă prezintă o rețea cubică centrată pe fețe (spre deosebire de heliu solid care are o rețea hexagonală). Ca și heliul, formează specii chimice de tipul He_2^+ . Este foarte probabil ca specia $BeNe$, izoelectronică cu CO , să poată fi obținută ca și He_2^+ . Neonul natural este un amestec de 3 izotopi: ^{20}Ne , ^{21}Ne și ^{22}Ne .

Argonul prezintă o polarizabilitate mult mai mare decît Ne. De aceea el formează o serie de compuși de incluziune de tipul clatrților cu: apă, fenol, toluen, para-clorfenol. Hidratul argonului, $Ar \cdot 6H_2O$, este o substanță cristalizată care se descompune la $-42,8^\circ C$ la presiunea atmosferică. Este cel mai abundent gaz rar pe pămînt, conținutul său în atmosferă fiind de 0,93 % (în volume). Argonul natural este un amestec de 3 izotopi stabili și anume: $^{38}Ar(0,063\%)$, $^{40}Ar(99,6\%)$; $^{36}Ar(0,337\%)$. Izotopul ^{40}Ar se formează din ^{40}K

prin captura K a unui electron :



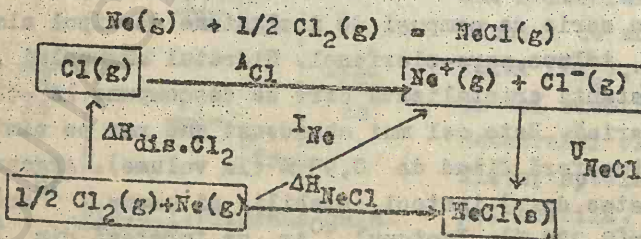
Kriptonul se găsește pe pământ sub forma unui amestec de 6 izotopi stabili iar xenonul are 9 izotopi. Radonul nu prezintă izotopi stabili. Aceste trei gaze rare, mai grele, Kr, Xe, Rn, prezintă o polarizabilitate mult mai mare decât primele; astfel polarizabilitatea xenonului este de 20 de ori mai mare decât cea a heliului. De asemenea, au potențiale de ionizare mult mai mici și de aici și capacitățile lor de a forma compuși (în special Xe) în stările de oxidare +II, +IV, +VI și +VIII. În acest sens, chimia xenonului se aseamănă cu chimia azotului din grupa a VII-A.

Proprietăți chimice

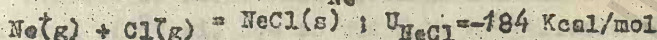
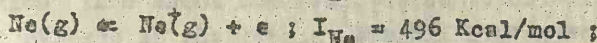
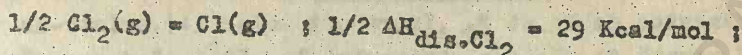
Gazele rare se caracterizează printr-o mare inerție chimică. Cauza acestei inerții chimice rezidă în existența la atomii lor, a unor straturi electronice exterioare stabile - structuri argonidice, dublet sau octet. Cu toate acestea, regula octetului nu se confirmă întotdeauna ca o structură deosebit de stabilă. Importanța ei scade în grupă de la He la Xe, sens în care crește și polarizabilitatea atomilor și, în consecință, și posibilitatea de a da compuși chimici.

În cazul atomului de heliu, potențialul de ionizare de ordin I este 24,4 eV, adică de circa 560 Kcal/mol - valoare relativ mare față de energiile implicate în reacțiile chimice. În cazul xenonului, însă, același parametru are valoarea 12,06 eV, adică 278 Kcal/mol - o valoare mult mai coborâtă decât la heliu și, în consecință, o reactivitate relativă mult mai mare. Pentru comparație, se menționează că hidrogenul are potențialul de ionizare de 314 Kcal/mol.

Unele considerații privind reactivitatea elementelor, în general, se obțin și din valorile afinităților pentru electron și a energiei de rețea, U , în cadrul ciclului Haber-Born. Dacă pentru NeCl , entalpia de formare este puternic endotermă, $\Delta H = 256$ Kcal/mol, în cazul ArCl ea este de numai 126 Kcal/mol în timp ce la compusul KrCl , $\Delta H = 80$ Kcal/mol. Astfel, pentru reacția de formare a NeCl , vom avea :



Pe baza ciclului de mai sus, vom avea următoarele relații :



Pe de altă parte, din ecuația termochimică de formare a NeCl, rezultă, pe baza legii lui Hess :

$$1/2 \Delta H_{\text{dis.Cl}_2} + A_{\text{Cl}} + I_{\text{Ne}} + U_{\text{NeCl}} - \Delta H_{\text{NeCl}} = 0 ;$$

de unde rezultă că :

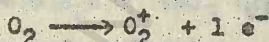
$$\Delta H_{\text{NeCl}} = 1/2 \Delta H_{\text{dis.Cl}_2} + A_{\text{Cl}} + I_{\text{Ne}} + U_{\text{NeCl}} = 256 \text{ Kcal/mol.}$$

Această valoare este excesiv de mare și indică imposibilitatea formării unei asemenea molecule.

Încă din anul 1933, Pauling a prevăzut existența unor compusi ai Kr și Rn cu fluorul și oxigenul. În adevăr, argonul și celelalte gaze grele formează ușor hidrați care se obțin cu atât mai ușor cu cât numărul atomic al elementului este mai mare. La fel se explică și formarea compusilor de incluziune (clatrați). Din acest motiv, chimia acestor elemente se rezumă, deocamdată la chimia kriptonului și, în special, la cea a xenonului.

6.3. Compusi ai kriptonului și xenonului

Potențialul de ionizare al Xe de numai 12,2 eV este aproximativ egal cu al moleculei de oxigen :



Molecula ion de oxigen formează cu PtF_6 un compus de forma $\text{O}_2 \cdot \text{PtF}_6$, drept rezultat al acțiunii puternic oxidante a compusului de Pt asupra oxigenului molecular. Plecând de la acest fapt, în 1962, Bartlett a considerat că și Xe ar putea fi oxidat cu PtF_6 . În adevăr, la simpla amestecare a Xe cu PtF_6 se formează compusul $\text{Xe}(\text{PtF}_6)_x$, unde $x=1-2$. În anii următori, s-au sintetizat o serie întreagă de alți compusi cu Xe, Kr și Rn.

6.3.1. Compusi cu Xe(II) și Kr(II)

În general, halogenurile de xenon se obțin prin acțiunea unor descărcări electrice asupra amestecului de Xe și F_2 , în diferite raporturi molare de combinare.

Halogenuri de Xe(II) și Kr(II). Au fost obținute fluorurile de Xe(II) și Kr(II). Difluorura de xenon (1962) se obține prin terecerea unui amestec de Xe și F_2 , în raport molar 1:4, printr-un tub de Ni la $400^\circ C$ urmată de răcișea sistemului la $-50^\circ C$ când separă XeF_2 în stare solidă, cu p.t. $-140^\circ C$. Se prezintă sub forma unui solid incolor, diamagnetic, cu structură liniară simetrică. Se dizolvă în apă, într-o măsură apreciabilă (25 g/ litru de apă, la $0^\circ C$). Este foarte reactivă fiind un oxidant foarte energic. Astfel, este redusă de către o serie de reducători ca H_2 , Ce(III), Co(II) etc :



La încălzire, disproporționează : $2 XeF_2 = Xe + XeF_4$. Prin dizolvare în apă, suferă și un fenomen avansat de hidroliză (în special în mediu alcalin):



Difluorura de kripton, KrF_2 , se obține prin descărcări electrice asupra unui amestec de Kr și F_2 . Este un compus mai puțin stabil decât XeF_2 .

Conform teoriei orbitalilor moleculari, compuşii xenonului (kriptului) cu fluorul, se formează pe baza unor legături tricentrice (prin 4 electroni ce realizează interacția a trei nuclee); fig.6.2.

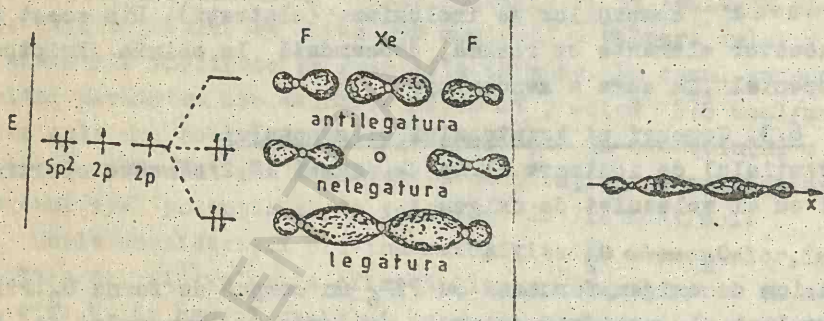


Fig.6.2. Distribuția electronilor în orbitalii moleculare ai XeF_2 , cu apariția orbitalului tricentric.

Conform teoriei legăturii de valență, molecula de XeF_2 prezintă o geometrie pseudo-bipiramidal-trigonală corespunzătoare atomului central de Xe în starea de hibridizare sp^3d ; fig.6.3. În acest caz, se admite promovarea unui electron din orbitalul p într-un orbital d liber care, apoi, implică în hibridizare cu formare de legături σ -hibride. Cei trei orbitali hibridi din planul ecuatorial sînt ocupați de cele trei perechi de electroni neparticipanți.

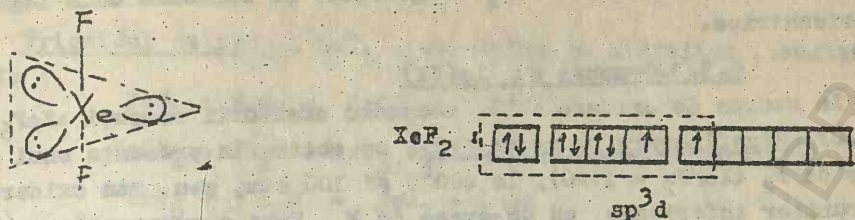


Fig.6.3. Interpretarea structurii compusului XeF_2 prin TLV

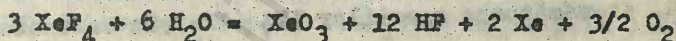
6.3.2. Compusi cu Xe(IV)

Pentru Xe(IV), se cunosc următorii compusi : XeF_4 , XeOF_2 .

Tetrafluorura de Xe(IV), XeF_4 , cea mai stabilă dintre fluorurile de xenon, se obține prin încălzirea unui amestec de Xe și F_2 (de raport molar 1:5) în autoclave de nichel, la 400°C și $p=5-10$ atm, urmată de răcirea sistemului de reacție la -78°C . Degi este cea mai stabilă fluorură a Xe, manifestă și ea proprietăți oxidante, reacționând ușor cu H_2 , KI și chiar cu platina metalică :



Procesul de hidroliză pe care îl suferă este mai complex decât la XeF_2 și poate fi redat prin echilibrele :



Structura și geometria moleculei poate fi redată atât prin teoria legăturii de valență cât și prin teoria orbitalilor moleculari ;

fig.6.4. Astfel, prin TLV, compusul XeF_4 prezintă o geometrie asemă-

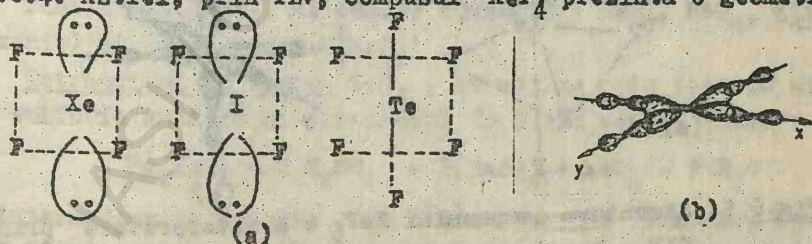


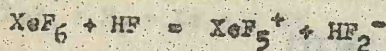
Fig.6.4. Interpretarea structurii moleculare a XeF_4 ; a. prin TLV ; b. prin TOM (conceptul de orbitali tricentrice)

ătoare speciilor IF_5 și TeF_6 în care atomii centrali se găsesc în starea de hibridizare sp^3d^2 . În cadrul teoriei orbitalilor moleculari

în structura moleculară a XeF_4 (fig.6.4.b) se formează două legături tricentrice.

6.3.3. Compusii cu Xe(VI)

La starea de oxidare +VI, secunose următorii compusi: XeF_6 , XeO_3 și XeOF_4 . Hexafluorura de xenon, XeF_6 , se obține în prezența unui mare exces de F_2 ($\text{Xe}/\text{F}_2 = 1:20$), la 400°C și 100 atm, sau prin oxidarea fluorurilor inferioare cu un exces de F_2 . Este o substanță volatilă, p.t. = 46°C . Este de asemenea foarte reactivă. Astfel, se dizolvă în HF anhidru pe baza unui proces de ionizare:



Este redusă de către hidrogenul molecular:



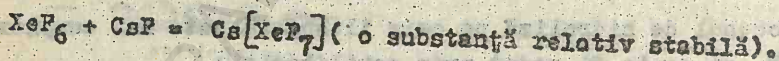
Hidroliza compusului decurge potrivit mai multor mecanisme, în funcție de condițiile reacției. Astfel, pentru raporturi echimoleculare compus/apă, are loc reacția:



În prezența unui exces de apă, are loc echilibrul:



Prin reacție cu halogenuri alcaline, se formează fluoruri complexe, ca de exemplu:



Structura moleculară, interpretată pe baza celor două teorii, este redată în fig.6.5. Astfel, în cadrul T.L.V., structura sa este octaedrică deformată, asemănătoare speciilor XY_7 (IF_7), în care atomul cen-

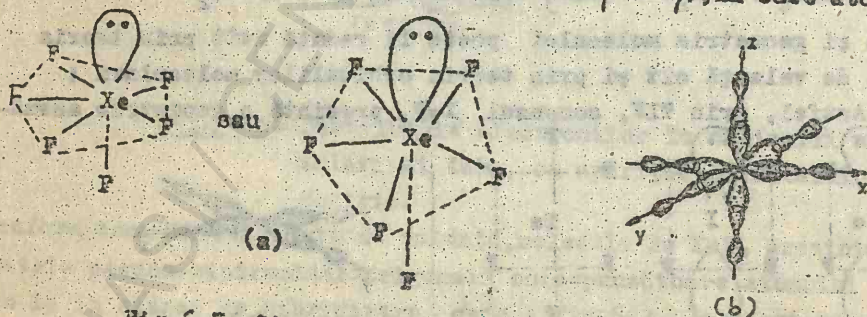
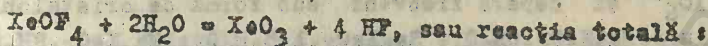
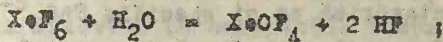


Fig.6.5. Structura compusului XeF_6 : a.interpretare prin TLV; b.interpretare prin TOM

tral este hibridizat sp^3d^2 (sau $\text{sp}^3\text{d}^2\text{f}$)-bipiramidal-trigonal.

În TOM, legătura tricentrică se formează prin suprapunerea orbitalului $5p_z$ al atomului de xenon, ocupat cu doi electroni cu cite un orbital atomic $2p_z$ de la fiecare atom de fluor.

Trioxidul de xenon, XeO_3 , se obține la hidroliza rafinării de Xe :



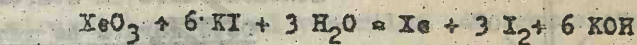
Se prezintă sub forma unui solid alb, cristalin, nestabil. Este un compus puternic endoterm ($\Delta H_f = 401 \text{ kJ/mol}$). Prin analiză cu raze X, s-a stabilit că el are o structură de piramidă triunghiulară (tetraedru deformat, ca și anionul IO_3^- ; fig.6.6. Atomul central de Xe



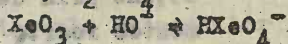
este hibridizat sp^3 ; unghiul OXeO este de 103° iar lungimea legăturii Xe-O este egală cu $1,76 \text{ \AA}$. Molecula conține, așa dar, trei legături σ și trei legături π . Este un oxidant foarte energic :



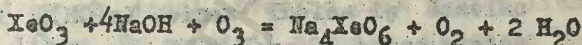
Fig.6.6. Structura trioxidului de Xe



Soluția sa aposă se comportă ca un acid foarte slab, H_2XeO_4 (acid xenic) :



În mediu alcalin și în prezența unui oxidant puternic, sum este O_3 , se formează compusi cu Xe(VIII) :

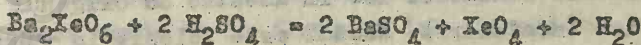


Oxifluorurile, ca de exemplu, XeOF_4 , se obțin prin hidroliza parțială a XeF_6 .

6.3.4 Compusi cu Xe(VIII)

Pentru Xe(VIII) , se cunosc compuşii : XeF_8 , XeO_4 , H_4XeO_6 (acid perxenic) și perxenati (M_4^+XeO_6) .

Tetraoxidul de xenon, XeO_4 , se obține prin reacția dintre acidul sulfuric anhidru și perxenatul de bariu sau de sodiu :



Ca intermediar de reacție, se obține acidul perxenic, H_4XeO_6 , care este foarte puțin stabil și se descompune conform reacției :

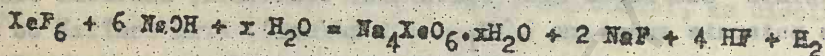


Se prezintă sub forma unui gaz incolor, care se descompune la temperatura ordinară în Xe, XeO_3 și O_2

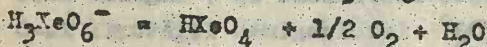
Acidul perxenic, H_4XeO_6 , formează săruri, perxenati sau hexaoxo-

xenați(VIII), XeO_6^{4-} . Denumirea de perxenați s-a dat prin analogie cu compuşii iodului în starea de oxidare maximă (periodați, IO_6^{3-}). Perxenații au structură octaedrică ca și speciile SnO_6^{8-} , SbO_6^{7-} , TeO_6^{6-} , IO_6^{5-} și se separă frecvent sub formă de cristalohidrați, ca de exemplu: $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ba}_2\text{XeO}_6 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

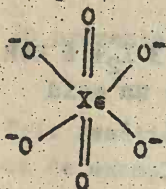
Perxenații se obțin și prin descompunerea XeF_6 în soluții apoase de alcalii:



În soluții apoase, perxenații se descompun conform ecuațiilor:



Așa dar, în mediu acid sau neutru, perxenații manifestă caracter oxidant. Astfel, ei oxidează anionii halogenură la halogeni liberi, Mn(II) la MnO_4^- etc. Din datele röntgenografice rezultă că ionul XeO_6^{4-} are o structură octaedrică simetrică; fig.6.7. Atomul de xenon se află în starea de hibridizare sp^3d^2 .



Octafluorura de xenon, XeF_8 , se prezintă

sub forma unui gaz de culoare galbenă care se obține prin descărcări electrice asupra unui amestec foarte bogat în F_2 . Este foarte puțin stabilă.

Fig.6.7.
Geometria octaedrică a speciei XeO_6^{4-}

În afara compuşilor de mai sus, se mai sintetizează și acidul xenic, Xe(OH)_6 sau H_6XeO_6 . Acesta apare ca produs al hidrolizei hexafluorurii de xenon, în mediu acid:



6.4. Utilizările gazelor rare

Gazele rare se utilizează, în primul rând pentru crearea de atmosfere inertă.

Helium lichid se folosește la obținerea temperaturilor foarte joase, la reclamele luminoase iar în amestec cu oxigenul - în respirația subacvatică (scafandri). Neonul este folosit în tuburi de descărcare (reclame luminoase - prin emisia de lumină roșie). Dacă în tub se găsesc și vapori de mercur, se obține lumină albastră. Argonul înlocuiește, din anul 1925, azotul din lămpile de incandescență datorită conductibilității sale termice mai mică. Kriptonul, în amestec cu Ar se utilizează, cu rezultate mai bune în becurile de incandescență. Dintre compuşii, tetrafluorura de Xe în amestec cu HF se preconizează

să fi utilizată drept agent de fluorurare și ca oxidant. Oxizii de Xe pot fi utilizați ca explozibili deoarece nu dau reziduu solid. Pe de altă parte, compuşii radioactivi ai Rn, cu volatilitate foarte mică, prezintă interes în medicină. De asemenea, în ultimul timp, heliul și neonul se folosesc la construcția tuburilor laser.

7. Nemetale din grupa a VII-A. Elementele halogene

7.1. Caractere generale

Elementele din grupa a VII-A formează cea mai omogenă familie de elemente. Denumirea de halogeni se datorează capacității lor ridicate de a forma compuşii cu caracter salin (săruri), deci generatori de săruri (halos = sare ; genao = a genera).

În grupa a VII-A se găsesc elementele :fluor (F), clor (Cl), brom (Br), iod (I) și astatin (At), ultimul fiind mai curînd un metal (radioactiv). Denumirea elementelor își găsește originea într-o serie de proprietăți ale substanțelor simple sau ale compuşilor lor. Astfel, denumirea de fluor provine din cuvîntul fluere = a curge care este proprietatea principală ca CaF_2 (fluorina) utilizată de mult timp ca fondant- pentru topirea zgurei în metalurgia aurului. Denumirea de brom își are originea în mirosul neplăcut al vaporilor de brom elementar iar cea de clor se corelează cu culoarea verde a vaporilor de clor gazos.

În general, proprietățile fizice ale halogenilor liberi variază într-o manieră sistematică de la fluor la At. Starea de agregare se modifică de la fluor care este un gaz, ca și clorul, la astatin care este un solid ca și iodul, trecînd prin starea lichidă, caracteristică bromului liber, în condiții normale. Culoarea halogenilor se intensifică, de asemenea, pe măsura creșterii numărului atomic și a masei atomice. În mod asemănător, densitatea, indicele de refracție, punctele de topire și de fierbere, căldurile de vaporizare și de topire, raza atomică și ionică, constanta dielectrică a solidului, cresc cu numărul atomic al elementului. Elementul cel mai instabil este fluorul ; deci el este și cel mai reactiv. Stabilitatea moleculelor crește de la fluor la iod.

În stare gazoasă, toate moleculele lor sînt diatomice. Stabilitatea moleculelor scade de la fluor la iod. Disocierea moleculelor este din ce în ce mai evidentă odată cu creșterea numărului atomic al elementului. La temperatura obișnuită, clorul are o densitate de vapori ceva mai mare, ceea ce s-a interpretat prin existența moleculei tetraatomice, Cl_4 . La 200°C , densitatea clorului este normală.

Principalele constante și proprietăți fizice ale halogenilor
sînt sumarizate în tabelul 7.1.

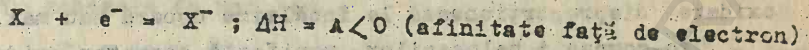
Tab.7.1.Principalele constante fizice ale halogenilor

Element Proprietate	Fluor (F)	Clor (Cl)	Brom (Br)	Iod (I)
Număr atomic (Z)	9	17	35	53
Configurație elec- tronică	/He/2s ² 2p ⁵	/Ne/3s ² 3p ⁵	/Ar/3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵	/Kr/4f ¹⁴ 5s ² 5p ⁵
Electronegativita- te (A-R)	4,1	2,83	2,74	2,21
Raza covalentă(Å)	0,64	0,99	1,11	1,28
Raza ionică (X ⁻ , Å)	1,33	1,81	1,96	2,20
Punct de topire (°C)	-223	-100,9	-7,3	114
Punct de fierbere	-187	-34,05	58,78	183
Entalpia de diso- ciere (kJ.mol ⁻¹)	157,7	238	189,2	148,1
Potențial standard de electrod (X ₂ /X ⁻) (V)	2,85	1,36	1,08	0,53
Susceptibilitate ion ică.10 ⁶	9,2	22,4	33,4	50,2
Densitatea gazului față de aer la t.de fierbere	1,26	2,49	3,28	8,8

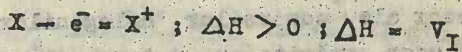
Datorită reactivității înalte, halogenii apar în natură numai sub formă de compuși care conțin, în special, ioni monovalenți negativi, X⁻. Sînt elemente cu caracter oxidant pronunțat care scade odată cu creșterea numărului atomic Z (F>Cl>Br>I).

Fluorul și iodul prezintă câte un singur izotop natural (¹⁹F, ¹²⁷I) iar clorul și bromul câte doi (³⁵Cl - 75,4 % ; ³⁷Cl-24,6 % ; ⁷⁹Br - 50,52 % și ⁸¹Br - 48,48 %). Toți halogenii prezintă, însă, numeroși izotopi artificiali, radioactivi.

Elementele halogene se remarcă printr-o afinitate electronică ridicată, redată prin entalpia reacției :



Această tendință scade în grupă odată cu creșterea razei ionice r_- sau atomice r_X . În același sens , scade și valoarea potențialului de ionizare V_I :



Aceasta, datorită scăderii forței de atracție electrostatică manifestată de nucleu asupra electronilor periferici. Starea de anion X^- este foarte ușor de realizat pentru toți atomii de halogen, pe cînd cea de cation este foarte puțin probabilă la fluor și din ce în ce mai accesibilă pentru omologii superiori.

Mobilitățile și entalpiile de hidratare ale ionilor negativi scade de la F^- la I^- , consecința creșterii masei și volumului ionic pentru aceeași sarcină negativă -1.

În stare solidă, halogenii prezintă rețele moleculare.

În compuși cu hidrogenul și cu metalele, halogenii prezintă starea de oxidare -I ce corespunde unor legături ionice sau covalent-polare (covalente cu caracter parțial ionic).

Cu excepția fluorului, ceilalți halogeni formează compuși și în stări de oxidare pozitive, superioare : +I, (+II), +III, (+IV), +V, +VI, +VII; este cazul compușilor halogenilor cu alte nemetale ca O, S, N etc. Cei mai importanți compuși ce conțin atomul de halogen polarizat pozitiv sînt cei cu oxigenul : (oxizi, oxoacizi și oxosăruri); tab.7.2.

Tab. 7.2. Principalii compuși conținînd legături X-O

Starea de oxidare	Fluor	Clor	Brom	Iod
-I	F_2O F_2O_2			
+I	- -	Cl_2O $HClO$ $M^I ClO$	Br_2O $HBrO$ $M^I BrO$	HIO $M^I IO$
+III	- -	$HClO_2$ $M^{III} ClO_2$	$HBrO_2?$	$HIO_2?$
+V	- -	$HClO_3$ $MCLO_3$	$HBrO_3$ $MBrO_3$	$I_2O_5, HIO_3, M^V IO_3$
+VII	- -	Cl_2O_7 $HClO_4$ $MCLO_4$	$HBrO_4?$ $MBrO_4$	$HIO_4?$

În astfel de compuşii endotermi, legăturile X-O prezintă un grad avansat de covalență. Toți compuşii halogenilor în stări intermediare de oxidare disproporționează la încălzire ușoară sau mai avansată.

Oxo-compuşii halogenilor manifestă caracter oxidant având tendința pronunțată de a se reduce la ioni halogenură, X^- ; caracterul oxidant al oxo-anionilor scade odată cu creșterea pH-ului mediului de reacție.

Proprietățile redox ale compuşilor halogenilor în stări de oxidare pozitive, pot fi ușor urmărite cu ajutorul diagramelor potențial de electrod (Volt-echivalent) - în funcție de starea de oxidare a elementului halogen. Diagramele se studiază separat, pentru medii acide și pentru medii bazice. O astfel de diagramă este redată în fig. 7.1 pentru principalii compuşii cu

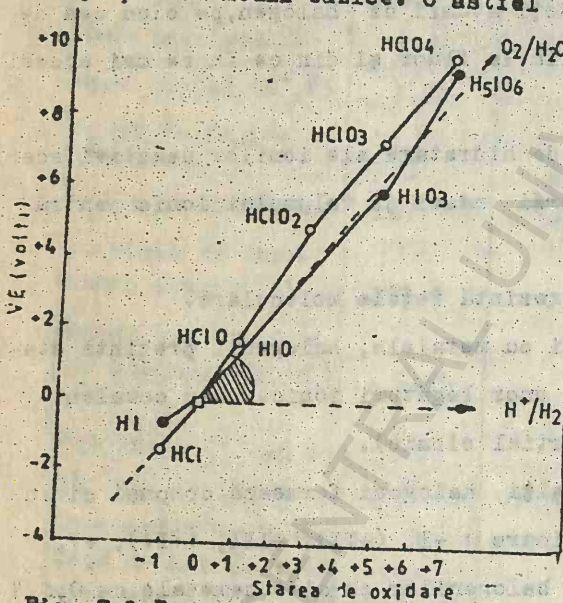
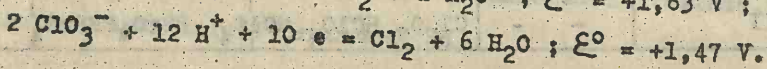
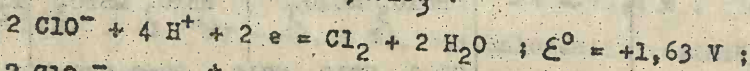


Fig. 7.1. Diagrama potențiale redox în funcție de stările de oxidare ale Cl_2 și I_2 .

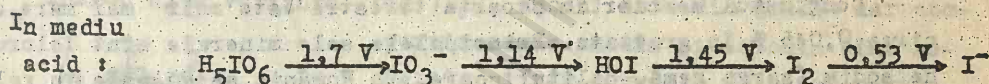
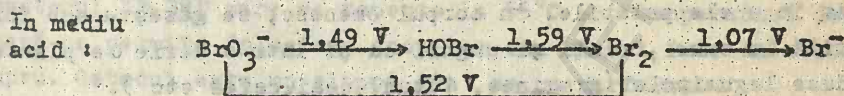
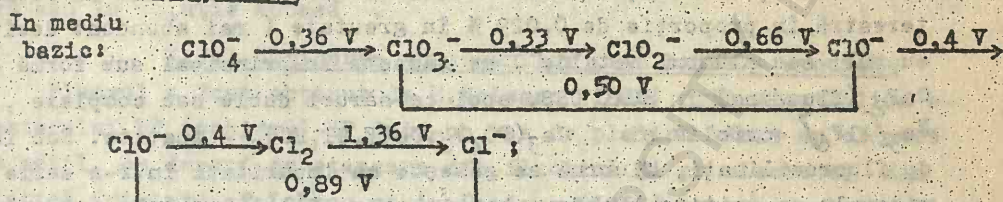
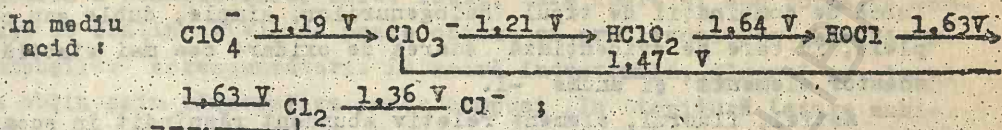
Cu cât gradientul ($\tan \alpha$) dreptei este mai mare cu atât și caracterul oxidant al cuplului este mai puternic. Evident, gradientele mici corespund unor cupluri cu caracter reducător. Pentru cele două cazuri, mai sus amintite, rezultă că acidul hipocloros, $HClO$, este un oxidant mai energic decât acidul cloric, $HClO_3$:



pentru principalii compuşii cu clor și iod; potențialele de electrod sînt raportate la ENH.

Mărimea Volt-echivalent reprezintă produsul dintre potențialul redox al cuplului respectiv (în scara ENH) și starea de oxidare a elementului din compuşii corespunzători. În aceste reprezentări, gradientul dreptei ce unește două puncte este egal cu potențialul redox al cuplului format din cele două specii reprezentate prin cele două puncte vecine. Astfel, pentru cele două puncte ce corespund speciilor Cl_2 și $HClO$, mărimea $VE = 1,63V$ și deci $\mathcal{E}_{ClO^-/Cl_2} = 1,63 V$, în timp ce pentru cuplul $HClO_3/Cl_2$ mărimea $VE = +7,5/5 = 1,47 V$.

Pe această bază se pot determina potențialele redox ale unor cupluri redox ce implică atomi de halogeni. Citeva dintre acestea sînt redatate în schemele de mai jos :



Structura compuşilor oxigenați reflectă capacitatea diferită a atomilor de halogeni de a forma legături covalente σ și π . Cum tendința de a forma legături π (pd) scade de la clor la iod (fluorul formează legături π (pp)), rezultă că ultimul element, iodul, va prezenta și numărul maxim de coordinare față de oxigen (adică 6) în compuşii de tip H_5IO_6 sau săruri ale acestuia din urmă, cu structură octaedrică. Ceilalți anioni ai acizilor oxigenați prezintă geometrie tetraedrică sau pseudo-tetraedrică (sp^3), cu legături π (pd) delocalizate. Legăturile π (pd) se formează prin suprapunerea orbitalilor hibrizi ai atomului central (ce implică și promovări ale electronilor din orbitalii s și p în orbitalii d vacanți) cu orbitalii p ai atomului de oxigen.

Numărul maxim de covalențe, care crește de la unu la șapte în seria $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$, generează compuşii cu geometrii diferite situate în domeniul sp^3 (tetraedrică - ClO_4^- etc).... sp^3d^3 (bipiramidal pentagonală, IF_7). În acest sens, iodul se deosebește de ceilalți atomi de halogeni prin volumul său atomic mult mai mare (deci prin capacitatea redusă de a forma legături duble π (pd)) cît și prin numărul mai mare de covalențe σ pe care-l poate da în compuşii săi.

7.2. Stare naturală

Datorită reactivității mari, halogenii apar în natură numai sub formă de combinații de tipul halogenurilor, simple, duble sau complexe, în care se evidențiază starea de oxidare cea mai stabilă a acestor elemente și anume -I.

Astfel, fluorul, element relativ abundent răspândit în scoarța terestră în proporție de 0,029 % în greutate (mai abundent decât cuprul sau plumbul metalic) se găsește în principal sub formă de CaF_2 (fluorina) în SUA, USS, apoi ca săruri duble sau complexe, Na_3AlF_6 -criolit și $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{F}, \text{Cl}, \text{HO})_2$ -apatite. Sub formă de fluorosilicați, fluorul se găsește ca impurități într-o serie de minerale ca 'pitita, blenda, bauxita etc. cât și în apele minerale, inclusiv în apele potabile. În corpul omenesc, se găsește sub formă de apatită în oase, dinți și unghii ca și într-o serie de plante și produse legumicole (graminee, tutun, ceai, cafea etc.).

Conținutul de clor în scoarța terestră este mult mai mare, de circa 0,045 % în greutate. Principalele sale minerale sînt: clorura de sodiu (sarea gemă, halitul) care, în România, se găsește în salinile de la Ocnele Mari, Slănic, Tîrgu-Ocnă, Cacica, Ocna Dej, Ocna Sibiului; clorură de potasiu, KCl (silvina); $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (bischofita); săruri duble ca $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (carnalita) etc. Clorul se găsește atît în regnul vegetal cît și în cel animal (sînge, lapte, lîmfă, suc gastric etc.).

Compuşii naturali cu brom, bromurile metalice, însoţesc de regulă clorurile şi iodurile cu care sînt izomorfe. Bromul, mai puţin răspîndit (0,001 %) se concentrează în apele marine (Marea Moartă - 0,476 g/l) şi în diferite roci cum sînt cele din depozitele de la Stassfurt în care bromul substituie parţial clorul din carnalită,

Iodul se găseşte în regnul animal, vegetal şi mineral. Este un constituent constant al ţesuturilor animalelor (carne -în special de peşte, ouă, produse lactate). La mamifere, se concentrează în glanda tiroidă sub formă de tiroxină ($\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{NI}_4$), fiind necesar pentru menţinerea unei asimilaţii normale. Numărul mineralelor naturale cu iod este mai redus şi se referă la: AgI (iodargirita) PbI_2 (bustmenită) şi mai rar ca iodat de sodiu, NaIO_3 -ce însoţeste minereurile de salpetru de Chile (NaNO_3).

7.3. Metode de obţinere

Fiind elemente foarte reactive, cu caracter oxidant, halogenii se obţin, în principiu, numai prin oxidarea ionilor halogenură, X^- , fie pe cale chimică, fie pe cale electrochimică (oxidare anodică-

-electroliză) prin care se realizează procesul general

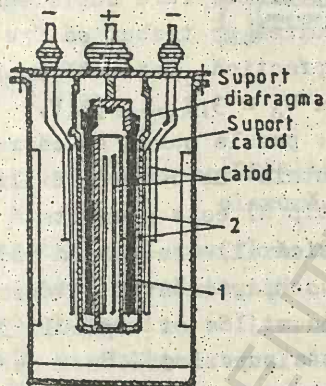


Fluorul, cel mai oxidant element, se obține numai prin oxidarea anodică a combinațiilor sale. Iodul, care apare și sub formă de compuși ce conțin I(V), se poate obține și prin reducerea chimică a compuşilor corespunzători. La scară industrială, fluorul și clorul se obțin prin electroliza unor compuși, în topitură (stare anhidră sau în soluție apoasă).

7.3.1. Obținerea halogenilor prin oxidare anodică

Fluorul a fost obținut de H. Moissan (1886) prin electroliza amestecului HF (anhidru)-KF într-un vas de platină răcit cu clorură de metil, cu dopuri de etanșare din fluorină și cu electrozi din platină iridiată. P. Lebeau și A. Damiens (1952) au supus electrolizei amestecul KF-3HF care se topește la 56°C - o temperatură destul de joasă ce permite folosirea anozilor din nichel într-un creuzet de cupru. Catodul este un clopot din cupru perforat.

Intr-o altă variantă, fig. 7.2., anodul este din grafit iar com-



partimentele anodic și catodic sînt separate printr-o cupolă metalică pentru a preveni amestecarea gazelor rezultate în urma electrolizei. Fluorul obținut este impurificat cu oxigen, cu difluorură de oxigen și cu acid fluorhidric antrenat. Purificarea gazului de realizează prin comprimarea, lichefierea și distilarea produsului impur. Manipularea fluorului reclamă luarea unor măsuri deosebite de protecția muncii.

Fig. 7.2. Celulă de electroliză pentru obținerea fluorului : 1. anod de grafit; 2. catod; 3. diafragmă.

Clorul se obține, la scară industrială, prin electroliza soluției apoase de NaCl, în variantele cu diafragmă și cu catod de mercur, concomitent cu obținerea hidroxidului de sodiu, și a hidrogenului.

În varianta cu diafragmă, au loc următoarele procese :



la catod : $(-) 2 H_3O^+ + 2 e^- = 2 H_2O + H_2$;

la anod : $(+) 2 Cl^- = Cl_2 + 2 e^-$

În soluție se formează hidroxidul de sodiu , Na^+OH^- .

Reacție globală poate fi reprezentată astfel :

$NaCl$ (soluție apoasă) $\xrightarrow{\text{electroliză}}$ $NaOH$ (soluție) + $1/2 Cl_2$ + $1/2 H_2$

Deci la anod se degajă clorul iar la catod hidrogenul, Pentru a evita reacția dintre produșii de electroliză, cele două compartimente, anodic și catodic, se separă printr-o membrană poroasă.

Potențialul de reducere al hidrogenului, la $pH=7$, este de $-0,41 V$ (supratensiunea de descărcare pe catodul de fer este relativ mică, de numai $0,01 V$) iar cel al sodiului este $-2,7 V$, astfel că la catod se reduce hidrogenul și nu ionul de sodiu. La anod, descărcarea oxigenului ($\xi_{O_2}(pH=7) = +0,82 V$) implică o supratensiune ridicată, de circa $1,1 V$, mult mai mare decât cea a clorului (de numai $0,1 V$), astfel că la acest electrod se descarcă ionii clorură. Potențialele de descărcare vor fi așa dar : $\xi_{Cl_2} = 1,36 + 0,1 = 1,46 V$; $\xi_{O_2} = +0,82 + 1,1 = 1,9 V$. În condițiile unei descărcări fără supratensiune, tensiunea de lucru al celulei de electroliză ar trebui să fie : $U_d = \xi_+ - \xi_- = 1,36 - (-0,82) = 2,18 V$. În practică, datorită supratensiunii anodice și catodice, se operează la $U_d = 3,2 \dots 3,8 V$.

Procedeu cu diafragmă verticală a fost pus la punct de către Greisheim (1890) iar cel cu diafragmă orizontală de către J. Billter.

Schița unei celule verticale (Hooker tip S) este prezentată în fig. 7.3. Celula constă dintr-o baie anodică (1) - la partea inferioară, compartimentul catodic (2) - la mijloc și capacul (3) la partea superioară. Baia de beton conține un strat de plumb topit (4) în care sînt imersați vertical anozii din grafit. Prin stratul de plumb se face alimentarea anodului. Peste stratul protector de ciment și bitum care acoperă plumbul, se așează un cadru de oțel cu teci pentru catodi (5) din tablă perforată de oțel pe care se găsește diafragma din fire de azbest.

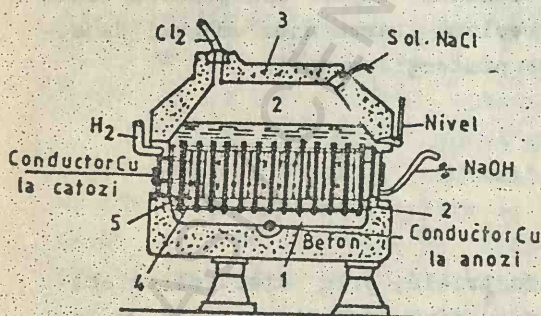


Fig. 7.3. Celulă de electroliză pentru obținerea clorului (Hooker, S) Celula lucrează la $U = 3,5 \dots 3,7 V$ și $I = 10,000 A$.

În procedeul cu catod de mercur, datorită supratensiunii mari de descărcare a hidrogenului pe catodul de mercur și scăderii concentrației ionilor H_3O^+ , potențialul de reducere al hidrogenului se negativează mult astfel că potențialul sodiului, mai puțin negativ decât cel al hidrogenului, face posibilă reducerea sodiului pe catodul de mercur cu care formează o amalgamă Na-Hg (Na % 0,1). Amalgama este apoi descompusă cu apă caldă când rezultă NaOH, H_2 și mercurul este readus cu ajutorul unei pompe pentru a reface pelicula de catod. Schița unui electrolizor cu catod de mercur (tip E.Solvay) este redată în fig. 7.4.

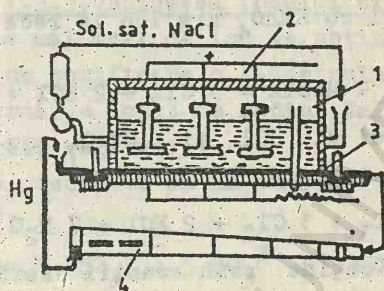


Fig.7.4. Instalație de electroliză a soluției apoase de clorură de sodiu, cu catod de mercur.

Electrolizorul are forma unei cuve (1) orizontale confecționată din ciment și căptușită cu ebonită. Capacul de oțel conține niplurile plăcilor anodice (2) iar catodul este realizat prin pelicula de Hg (3). În dezamalgamatorul (4) are loc descompunerea amalgamei.

În România, clorul se obține pe cale electrolitică la S.C.Turda, Tîrnăveni, Borzești, Rîmniceu-Vîlcea, Brăila etc.

7.3.2. Obținerea halogenilor prin oxidare chimică

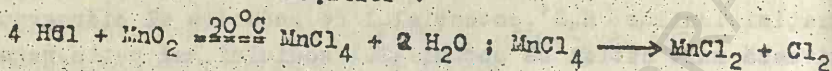
În cantități mai mici, la scară de laborator, clorul, bromul și iodul pot fi obținuți și prin oxidarea chimică a ionilor halogenură cu diferiți agenți oxidanți ca : O_2 , halogen mai activ, O_3 , MnO_2 , PbO_2 , $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, $Ca(OCl)_2$, $CaOCl_2$, H_2O_2 , $NaBiO_3$, $KClO_3$ etc.

În cursul acestor reacții, se realizează, de asemenea, procesul general :

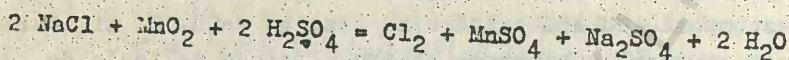
$$2 X^- = X_2 + 2 e.$$

Drept sursă de ioni halogenură, pot servi hidracizii, HX , cît și halogenurile MX_n cu grad avansat de electrovalență ($NaCl$, KCl , $NaBr$, NaI etc.).

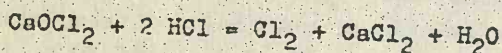
Astfel, clorul se poate obține prin oxidarea HCl cu MnO_2 (procedeul C.W.Scheele) conform reacțiilor :



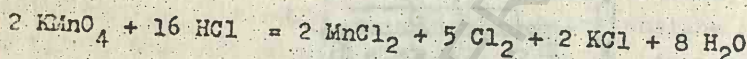
În locul acidului clorhidric, se poate utiliza unamestec de NaCl și H_2SO_4 (procedeul L.C.Berthollet) :



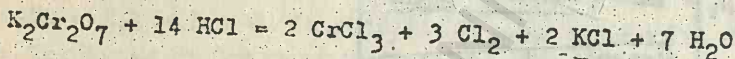
Metoda cu clorură de var (CaOCl_2) - metoda Boissena, este, de asemenea, ușor de realizat :



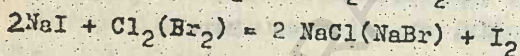
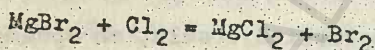
Oxidarea HCl concentrat cu KMnO_4 are loc la rece conform ecuației :



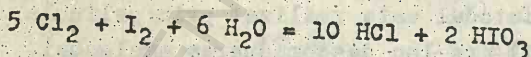
În schimb, obținerea clorului din HCl și $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ sau CrO_3 necesită încălzirea masei de reacție :



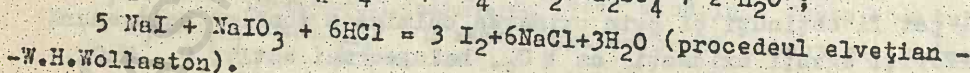
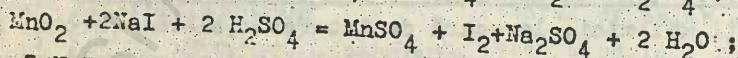
Bromul și iodul se pot obține prin reacții asemănătoare; în plus, ei pot fi oxidați și de către halogeni mai activi ($\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$), ca de exemplu :



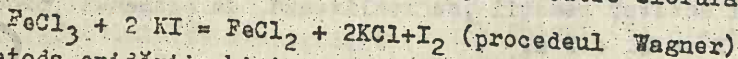
În cazul obținerii iodului pe baza reacției de mai sus, excesul de clor sau de brom poate produce reacția secundară cu formare de HIO_3 :



Relativ ușor se obțin bromul și iodul prin oxidarea halogenurilor corespunzătoare cu MnO_2 , bromati sau iodați, în mediu acid :



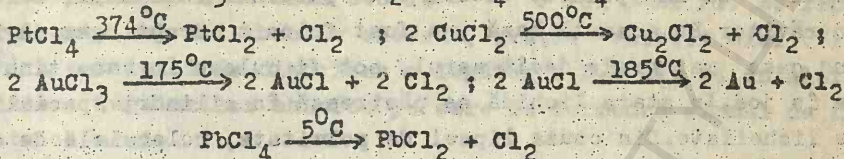
Iodurile alcaline pot fi oxidate și de către clorura ferică:



Metoda oxidării chimice poate fi utilizată și la scară industrială. Astfel, clorul se poate obține prin procedeul H.Deacon - Hurter (1868) care constă în oxidarea HCl cu oxigen molecular la

200°C : $2 \text{HCl} + \text{O}_2 \xrightarrow{200^{\circ}\text{C}} \text{Cl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$. Reacția este catalizată de sulfatul de Cu(II) .

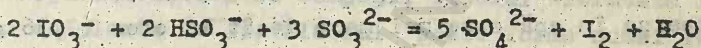
De asemenea, halogenii pot fi obținuți și prin descompunerea termică (piroliza) a unor halogenuri metalice cu entalpii mici de formare, cum sînt : AuCl_3 , AuCl , CuCl_2 , PbCl_4 , PtCl_4 etc. :



7.3.3. Obținerea iodului prin reducere chimică

Cantitățile cele mai mari de iod se obțin din apele mume care rezultă în procesul de purificare a salpetrului de Chile (NaNO_3) care conține iod sub formă de iodat de sodiu, NaIO_3 . În acest scop, se utilizează următoarele variante. :

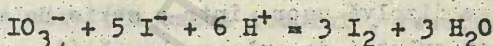
a. Iodul se precipită cu un amestec de sulfat neutru și sulfat acid de sodiu :



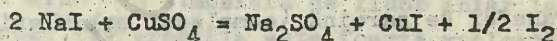
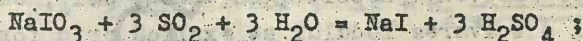
De fapt, mai întîi, prin tratarea a 80 % din apele mume cu un reducător, iodul se reduce la iodură :



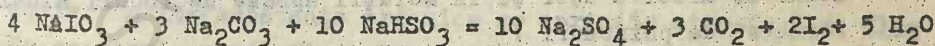
pentru ca apoi să se adauge celelalte 20 de procente de ape cînd are loc oxidarea ionului iodură la iod liber :



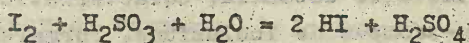
b. Apele iodate se tratează cu un exces de reducător și apoi cu sulfat de cupru :



c. Apele mume se tratează cu un amestec de Na_2CO_3 și Na_2SO_3 :



În toate cazurile, iodatul trebuie să fie în exces față de reducătorul folosit pentru a evita reacția secundară :



7.4. Proprietăți fizice

În condiții normale de temperatură și presiune, fluorul este un gaz galben-pai, clorul-gaz galben-verzui, bromul-lichid brun-roșcat iar iodul - solid violet-negru. Halogenii formează molecule diatomice

cu entalpii mari de legătură. Sînt diamagnetici și izolatori (termic și electric).

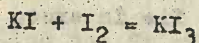
Toți halogenii au miros caracteristic, pătrunzător și iritant.

Fluorul este extrem de toxic și corosiv și necesită precauții deosebite la manipulare. Clorul este puternic înțepător, sufocant și otrăvitor. Pe această bază, a fost folosit drept gaz de luptă. Fiind gaze mai grele decît aerul, pot fi culese în vase ținute cu gura în jos. În stare lichidă se păstrează în cilindri speciali de gaze lichefiate. Din cauza lipsei de polaritate, moleculele de clor se dizolvă puțin în apă (3 volume de clor la un volum de apă la 10°C) iar la temperaturi mai scăzute formează un hidrat, $\text{Cl}_2 \cdot 5,7\text{H}_2\text{O}$. Dizolvarea clorului în apă, este însoțită și de o reacție chimică propriu zisă, cu formare de acid hipocloros și acid clorhidric (prin disproportionare). Fluorul descompune practic apa cu formare de oxigen atomic.

Bromul, în stare lichidă, cu acțiune puternic corosivă, emite vapori bruni cu miros puternic, neplăcut și sufocant, iritant și toxic. Solubilitatea sa în apă este mai mare decît la clor (3,36 g Br_2 la o sută de grame de apă).

Iodul, singurul halogen în stare solidă, cristalizează sub formă de plăcuțe ortorombice izomorfe cu cele de brom și de clor în stare solidă. Prezintă o mare tensiune de vapori, emițînd chiar la temperatura camerei, sau la slabă încălzire, vapori de culoare violet. Sublimează înainte de a se topi. În apă este foarte puțin solubil. În schimb, iodul se dizolvă ușor într-o serie de solvenți organici cu formarea unor soluții de culoare brună (în solvenți σ -donori sau π -donori ca : benzen, alcooli, cetone, eteri) sau violet - violet roșu (în solvenți nepolari ca : CS_2 , CCl_4 , CHCl_3 etc). În solvenți polari, dizolvarea iodului se explică prin formarea unor complecși cu transfer de sarcină (complecși moleculari), ca de exemplu $\text{C}_6\text{H}_6 \longrightarrow \text{I}_2$.

Iodul se dizolvă ușor și în soluții apoase de ioduri alcaline prin formare de polioduri :



Cu amidonul, iodul dă o colorație albastră, caracteristică formării unui, aduct molecular - compus de incluziune. Formarea acestui aduct colorat este utilizată, în chimia analitică, la detecția iodului molecular. La încălzire, culoarea albastră dispăre dar ea re- apare prin răcirea soluției.

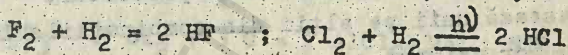
7.5. Proprietăți chimice

Fiind elemente puternic electronegative, cu caracter nemetalic pronunțat, halogenii prezintă o reactivitate ridicată prin manifestarea unui caracter puternic oxidant care desorește în grupă odată cu creșterea numărului atomic Z : $F > Cl > Br > I$. De fapt, fluorul este cel mai reactiv element, grație valorii mici (150 kJ. mol⁻¹) a entalpiei de disociere a legăturii F-F cît și entalpiei ridicate a legăturilor chimice pe care le formează atomul de fluor cu alte elemente.

Halogenii reacționează direct cu majoritatea elementelor nemetalice și metalice, cu excepția oxigenului, azotului, și carbonului și a metalelor nobile. Fluorul, cel mai reactiv, reacționează totuși cu carbonul cu formarea CF_4 - un gaz foarte stabil.

Produsii de reacție ai halogenilor cu celelalte elemente poartă denumirea generală de halogenuri. Acestea sînt compuși covalenți sau ionici, în funcție de natura atomului de halogen și a partenerului de reacție. În astfel de compuși, fluorul formează legături ionice sau covalente (σ). Fluorul poate forma numai legături σ și π (pp) în timp ce ceilalți halogeni pot realiza și legături π (pd).

Cu hidrogenul, toți halogenii se combină direct cu formarea hidrurilor respective - hidracizi ai halogenilor, pe baza unor reacții exoterme, cu excepția formării HI care decurge după un proces endoterm. Fluorul reacționează cu H_2 chiar la $-252^\circ C$; clorul - la lumină, după un mecanism radicalic, în timp ce bromul și iodul - numai la încălzire (în cazul iodului, reacția este reversibilă):



Hidrogenul arde în atmosferă de fluor chiar la întuneric și la temperaturi negative; reacția este foarte violentă iar flacăra fluor-hidrogen atinge temperaturi foarte ridicate ($4000-5000^\circ C$). Din același motiv, multe substanțe organice se aprind în atmosferă de fluor.

Cu oxigenul, numai fluorul reacționează cu formare de difluorură de dioxid, F_2O_2 .

Reacția cu sulful decurge în condiții diferite. Astfel sulfurul arde în fluor cu formarea halogenurilor covalente SF_6 și S_2F_{10} în timp ce clorul formează compuși de forma S_2Cl_2 , SCl_2 și SCl_4 . Iodul și bromul formează dihalogenuri de tipul S_2Br_2 și S_2I_2 foarte puțin stabile.

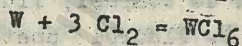
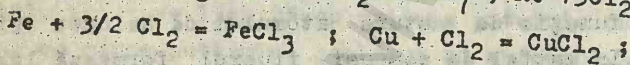
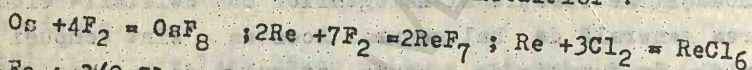
Halogenii reacționează cu fosforul formînd halogenuri de tipul

PX_3 sau PX_5 : $P + \frac{3}{2}X_2 = PX_3$; $PX_3 + X_2 = PX_5$.
La fel se comportă și în reacțiile cu As și Sb.

Dintre halogeni, fluorul reacționează, în anumite condiții și cu gazele rare formând compusi de tipul XeF_n cu $n=2,4,6$.

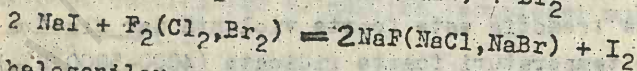
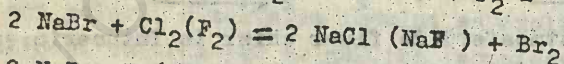
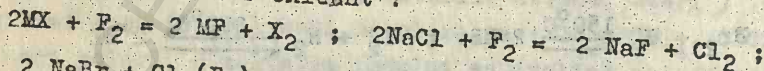
Datorită diferenței de electronegativitate dintre atomii de halogeni, aceștia se combină și între ei cu formare de compusi interhalogenim XY_n , în care X este halogenul mai slab electronegativ iar $n=1,3,5,7$. Numărul maxim de coordinare în astfel de compusi, ce de altfel și în ceilalți compusi ai halogenilor, se realizează în cazul cînd $Y=F$.

Halogenii își manifestă caracterul oxidant și față de majoritatea metalelor cu care reacționează în diferite condiții, cu formare de halogenuri metalice, ionice sau covalente. De remarcat că în reacția metalelor cu fluorul și cu clorul, se obțin halogenuri metalice ce corepund stărilor înalte de oxidare ale metalelor :

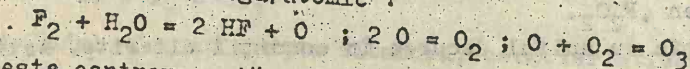


Reacțiile cu metalele au loc de regulă la încălzire. Temperatura de lucru depinde de natura metalului, natura halogenului și de gradul de divizare a metalului. Astfel, aluminiul reacționează cu clorul la $350^\circ C$ în timp ce Bi, Cu și Fe se aprind ușor cînd se găsesc în stare de pulbere. Bromul și iodul atacă mult mai greu metalele. Astfel, bromul uscat nu atacă sodiul și magneziul iar iodul nu reacționează cu sodiul datorită formării unui strat protector.

Halogenii se deplasează unii pe alții din combinațiile lor, în funcție de caracterul lor oxidant :



Si reacția halogenilor cu apa evidențiază caracterul oxidant al halogenilor. Astfel, fluorul reacționează energic cu apa, cu formare de HF și eliberare de oxigen atomic :



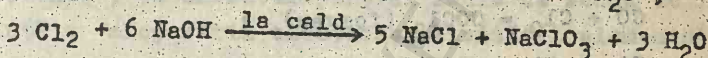
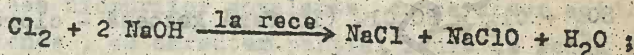
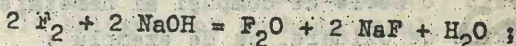
Reacția încă este controversată, deoarece pe lângă ozon se poate obține și apă oxigenată și F_2O_2 .

Clorul, în schimb, reacționează cu apa corepunzător unei reacții reversibile :



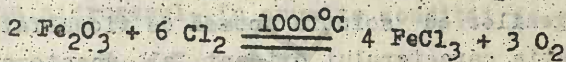
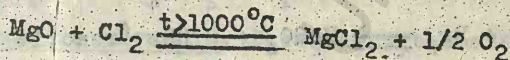
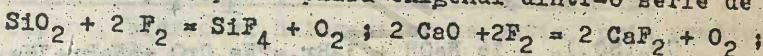
Acest proces are la bază o reacție de disproportionare a clorului, iar acidul hipocloros format se descompune apoi în HCl și oxigen. Apa de clor conține așa dar HClO cu proprietăți oxidante care explică și utilizarea apei de clor ca dezinfectant și decolorant. În cazul bromului și iodului, reacția de mai sus este mai puțin evidentă.

Halogenii, în particular fluorul și clorul, reacționează ușor cu soluțiile apoase de hidroxizi alcalini (baze tari) după scheme diferite, ca de exemplu :

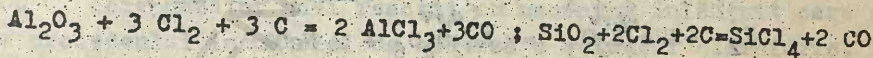


În cazul clorului, se constată aceeași tendință de disproportionare.

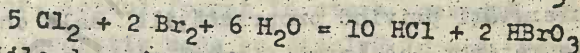
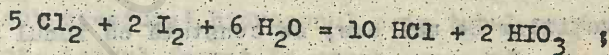
Fluorul și clorul pot deplasa oxigenul dintr-o serie de oxizi:



Aceste reacții stau la baza obținerii unor halogenuri metalice în stare anhidră. De menționat că oxizii de aluminiu, bor, titan, zirconiu, siliciu și staniu sînt atacați de clor la cald, numai în prezența carbonului sau a CCl_4 :

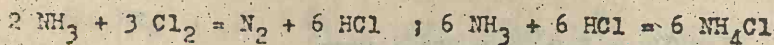


Halogenii mai activi oxidează pe cei mai puțin oxidanți, în soluție apoasă, la încălzire :

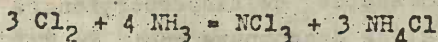


În reacțiile de mai sus, iodul respectiv bromul se comportă drept reducători față de clor ca oxidant energetic.

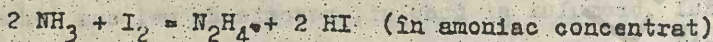
Halogenii își manifestă caracterul oxidant și față de alte substanțe cu caracter reducător ca de exemplu : NH_3 , H_2S , CO , SO_2 , H_3AsO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, N_2H_4 și altele. Astfel, clorul reacționează cu amoniacul gazos, destul de energetic, cu formarea unei ceți de clorură de amoniu :



În prezența apei și în exces de clor se formează triclorura de azot:



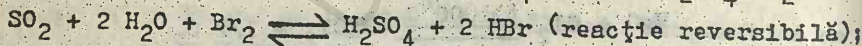
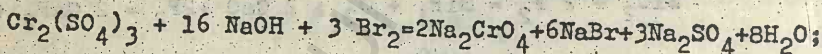
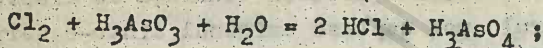
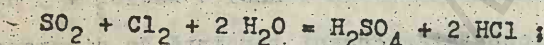
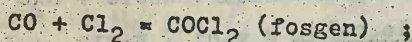
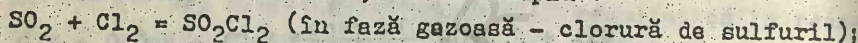
Comportarea bromului, în reacție cu amoniacul este asemănătoare clorului. În schimb, iodul oxidează amoniacul până la hidrazină:



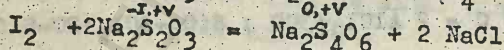
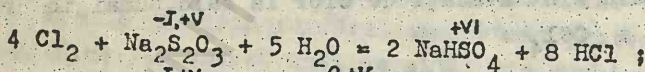
Prin berbotarea unui curent de halogen printr-o soluție apoasă de hidrogen sulfurat, se depune sulf:



Halogenii oxidează o serie de compuși ai nemetalelor și metalelor la stările maxime de oxidare, ca de exemplu:

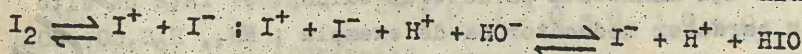


Reacția halogenilor cu soluția apoasă de tiosulfat de sodiu evidențiază variația caracterului oxidant al acestora. Astfel, clorul oxidează sulful din tiosulfat până la S(VI), în timp ce iodul, un oxidant mai slab decât clorul, oxidează numai S(-I) la S(0):



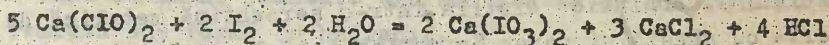
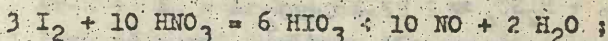
Bromul are o comportare asemănătoare clorului în reacția cu tiosulfatul de sodiu.

Pe baza observațiilor de mai sus, se constată că iodul manifestă o serie de particularități privind proprietățile sale chimice. În primul rând trebuie reținut că iodul dismută și hidrolizează în prezența apei, formând acidul hipiodos HIO nestabil, numai în mediu alcalin când scade mult concentrația ionilor de hidrogen:



În prezența unui exces de iod, se formează anioni poliiodură I_3^- . În acest fel, starea iodului în soluția apoasă este modificată de concentrația ionilor poliiodură, I_3^- și de H^+ și HO^- .

Aceste fapte explică de ce iodul, elementul cel mai slab electronegativ dintre halogeni, poate forma și compusi cu caracter ionic ce conțin ioni de tipul I^+ , I^{3+} . În adevăr, iodul, cu caracter oxidant mai slab, poate fi oxidat relativ ușor de către o serie de oxidanți, cum ar fi acidul nitric concentrat, cloritul de calciu etc:



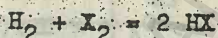
7.6. Combinațiile halogenilor cu hidrogenul. Hidracizii halogenilor

Combinațiile halogenilor cu hidrogenul, cu formula generală HX fac parte din clasa hidrurilor covalente, cu caracter acid. Legăturile $H - X$ sînt covalente, cu caracter parțial ionic ce scade de la HF la HI , consecință a micșorării electronegativității elementului halogen.

7.6.1. Metode de obținere. Proprietăți fizice

În principiu, hidracizi halogenilor se obțin prin următoarele metode generale :

a. Sinteza din elemente. Aceasta se bazează pe reacția directă a halogenilor cu hidrogenul, în anumite condiții de reacție :



În cazul HF , reacția decurge violent, chiar la întuneric și la temperaturi scăzute (negative). De aceea, metoda nu se aplică în practica chimică. În schimb, hidrogenul arde în clor cu o flacără ce atinge $2400^\circ C$, corepunzător unei reacții cu mecanism înălțuit care stă la baza procedurii industriale de sinteză a acidului clorhidric. În acest scop, în soba de sinteză se găsește montat un arzător format din două tuburi concentrice de cuarț sau oțel, prin care se aduc cele două gaze sub presiune; hidrogenul prin tubul central iar clorul prin cel exterior. Acidul format, în stare gazoasă, este trecut apoi prin coloane de absorbție unde se dizolvă în apă, rezultînd soluții concentrate de HCl (36 %, $d=1,19 \text{ g/cm}^3$).

În mod asemănător se obține și HBr prin trecerea unui curent de hidrogen ce conține vapori de brom (obținut prin barbotarea hidrogenului în bromul lichid) printr-un tub ce conține burete de platină sau o spirală de platină încălzită electric ($500-600^\circ C$).

În cazul iodului, sinteza din elemente, decurge conform unui echilibru.

b. Deslocuirea din săruri cu acizi minerali. Această metodă se

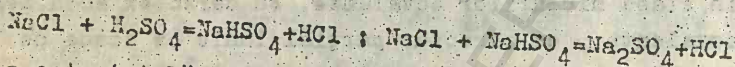
aplică, cu rezultate bune în cazul HF și HCl, dar nu este recomandabilă pentru obținerea HBr și HI.

Astfel HF se obține prin tratarea CaF_2 (fluorina) cu H_2SO_4 , în retorte de platină sau fontă căptușită cu plumb, la $t=200-300^\circ\text{C}$:



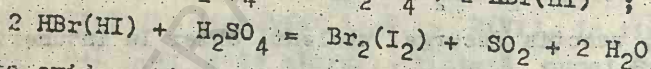
Acidul fluorhidric distilă într-o serpentină metalică de plumb, răcită cu gheață și sare. Se obține astfel o soluție de HF de concentrație 70 %.

Acidul clorhidric se poate, de asemenea, prepara prin deplasarea sa din clorură de sodiu sub acțiunea H_2SO_4 (procedeu J.R. Glauber):



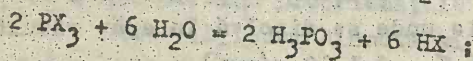
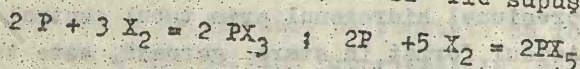
Această reacție este totală dacă se lucrează la temperaturi de peste 50°C ; ea se poate realiza ușor în laborator pentru obținerea unui curent de HCl gazos.

Obținerea HBr și HI prin această metodă nu este posibilă, deoarece cei doi acizi manifestă caracter puternic reducător astfel că în prezența acidului sulfuric are loc oxidarea ionilor Br^- respectiv I^- la halogeni liberi :

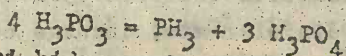


Pentru a evita oxidarea ionilor halogenură, în locul acidului sulfuric, cu caracter oxidant, se poate folosi acidul fosforic.

c. Hidroliza derivaților halogenați ai fosforului. Această metodă se aplică, cu rezultate bune, în vederea obținerii HBr și HI. În acest scop, se obțin mai întâi derivații halogenați corespunzători, PX_3 sau PX_5 pentru ca, apoi, aceștia să fie supuși hidrolizei:



În cazul utilizării PX_3 , apare un inconvenient care constă în aceea că acidul fosforos, H_3PO_3 , formează prin disproporționare, fosfină care impurifică produsul final :



În cazul iodului, hidrogenul fosforat format reacționează ușor cu HI dând naștere la PH_4I (iodură de fosfoniu) care sublimă pe părțile

reai ale aparatului obturind tubul prin care se degajă HI. De aceea se preferă utilizarea pentahalogenurilor, PX_5 .

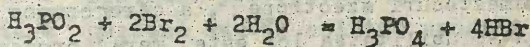
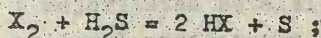
d. Obținerea hidracizilor ca produși secundari în reacțiile de substituție a halogenilor la hidrocarburile aromatice.

Acidul clorhidric și bromhidric apar ca produse secundare în procesele de halogenare a hidrocarburilor :



Se constată însă că numai jumătate din cantitatea de halogen utilizată este trecută sub formă de hidracid.

e. Reducerea halogenilor sub acțiunea unor reducători ca H_2S , NH_3 , H_3PO_2 , $Na_2S_2O_3$, un hidracid cu caracter reducător mai puternic decât cel ce urmează a fi obținut etc :



Proprietăți fizice

Principalele proprietăți fizice ale hidracizilor halogenilor sînt prezentate în tabelul 7.3.

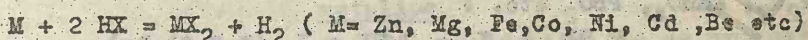
Tab.7.3.Principalele proprietăți fizice ale HX

Proprietate	Seria de acizi HX			
	HF	HCl	HBr	HI
Entalpie de formare (kJ/mol)	-271,3	-88,3	-36,4	+26,4
Entalpia de legătură H-X (kJ/mol)	-565,2	-427,46	-362,15	-297,25
Punct de topire (°C)	-83,1	-114,8	-86,9	-50,9
Punct de fierbere (°C)	+19,5	-84,9	-66,8	-35,4
Densitate (gaz) g/l	-	1,639	3,644	5,789
Polaritate (% l)	43,4	16,8	11,5	4,9
Dipolmoment (D)	1,91	1,03	0,78	0,38
Solubilitate (moli HX/moli apă, la 10°C)	-	0,409	1,000	0,069
Concentrație (% HX în greutate pentru amestecul azeotrop)	38,2	20,2	47,6	56,9
Grad de disociere (α , în soluție 0,1 n)	0,1	0,926	0,935	0,95

În condiții normale de temperatură și presiune, hidracizii sînt gaze incolore cu miros puternic înțepător, iritant și sufocant. Soluțiile lor apoase fumegă în aer. Prin răcirea gazelor, hidracizii se

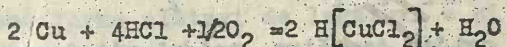
Soluțiile apoase ale hidracizilor reacționează cu o mare varietate de metale, oxizi baziici, baze, săruri metalice ale acizilor mai slabi etc.

În reacție cu metalele situate în serie tensiunilor în stînga hidrogenului, se obține o sare (halogenură) și degajare de hidrogen:



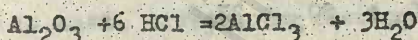
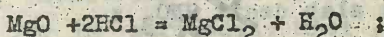
În stare lichidă, acidul fluorhidric nu reacționează decît cu Na și K, în schimb soluția sa apoasă atacă majoritatea metalelor cu excepția Ag, Au, Pt și alte metale platinice. Titanul, care rezistă, de regulă la acțiunea unor agenți corosivi, este trecut în trifluorură. În același mod, acidul clorhidric lichid, anhidru, are o activitate chimică redusă; majoritatea metalelor introduse în HCl lichid se acoperă cu o peliculă protectoare de clorură, fără degajare de H_2 .

În stare gazoasă sau în soluție apoasă, HCl transformă metalele cu potențiale negative în cloruri cu degajare de hidrogen. Mai mult, HCl gazos atacă Cu, Ag și Bi - metale care nu reacționează cu soluțiile de HCl decît în prezența unor oxidanți. Metalele cu potențiale pozitive nu sînt atacate de HCl decît în prezența oxigenului:

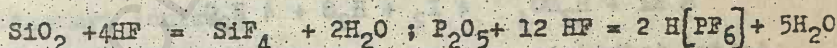


Aurul și metalele platinice nu sînt atacate nici la temperaturi ridicate.

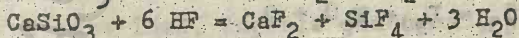
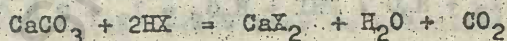
Hidracizii reacționează cu majoritatea oxizilor metalici și a bazelor cu formare de săruri și apă:



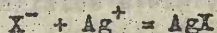
Acidul fluorhidric reacționează și cu o serie de oxizi acizi, ca de exemplu:



Hidracizii halogenilor transformă o serie de săruri ale acizilor oxigenați în halogenuri:

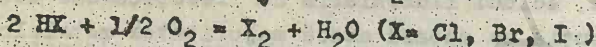
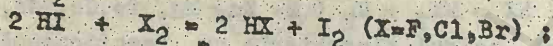


Reacția specifică ionilor halogenură, X^- (cu excepția ionului F^-) este formarea halogenurilor greu solubile la tratarea unei soluții apoase de hidracid sau de halogenură solubilă cu ioni Ag^+ :

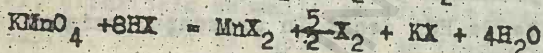
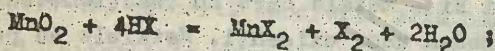


Se obțin, astfel, halogenuri de argint greu solubile.

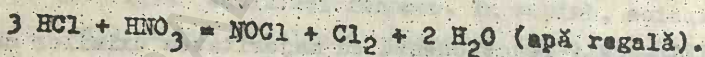
Din punct de vedere redox, hidracizii halogenilor manifestă caracter reducător, care crește în seria $\text{HF} < \text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$. Acidul iodhidric este un reducător energetic, în timp ce HF este un reducător foarte slab. Proprietățile reducătoare se manifestă în reacții cu o serie de oxidanți ca O_2 , un halogen activ, O_3 , MnO_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 , PbO_2 etc. :



Acesta este și motivul pentru care ionul F^- , un reducător foarte slab, nu poate fi oxidat decât pe cale electrochimică (în vederea obținerii fluorului). Activitatea reducătoare devine evidentă la HCl și crește odată cu scăderea electronegativității halogenului. Astfel, dioxidul de mangan, dioxidul de plumb, dicromatul de potasiu, permanganatul de potasiu, la tratare cu un hidracid, degajă halogeni liberi :



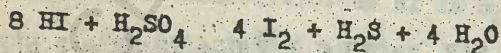
Acidul clorhidric este oxidat de către acidul nitric concentrat conform ecuației :



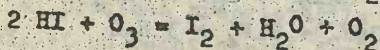
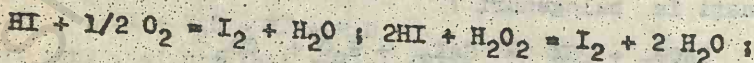
Acizii bromhidric și iodhidric sînt oxidați chiar și de către acidul sulfuric- un oxidant mai slab decât HNO_3 :



În prezența unui exces de HI, acidul sulfuric se reduce pînă la H_2S :



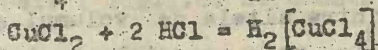
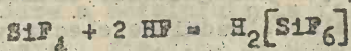
Acidul iodhidric, cel mai reducător, este oxidat ușor de către O_2 , O_3 , H_2O_2 etc. :



Datorită caracterului lor reducător pronunțat, soluțiile de HBr și HI se păstrează în sticle de culoare închisă. Culoarea brună a acestor soluții se datorează oxidării parțiale a acizilor la halogeni liberi de culoare brună. Soluția de HI se poate conserva, în condiții bune, prin adăugare de mici cantități de fosfor roșu.

Anionii X^- , din hidracizii corepunzători pot funcționa și ca

liganzi (baze Lewis) formînd, cu acceptorii de electroni, compuși de tipul halogenurilor complexe :



7.6.3. Săruri ale hidracizilor halogenilor. Halogenuri metalice

Halogenurile metalice pot fi considerate fie ca produși de sinteză dintre halogeni și metale fie ca produși ai reacțiilor dintre hidracizi și metale, oxizi metalici, baze sau alte săruri metalice. Acești compuși au formula generală MX_n , în care n depinde : atît de natura metalului cît și de starea sa de oxidare. În general, n variază între 1 și 6 pentru metalele din grupele principale și între 1 și 8 - pentru cele din grupele secundare. Coordinația maximă egală cu 8 nu se realizează decît la Os și Ru și numai față de atomul de fluor, cu volumul atomic și ionic cel mai redus. Stoechiometria, natura legăturii chimice și geometria compușilor de tip halogenură, depind de electronegativitatea atomilor X și M cît și de disponibilitatea acestora de a forma legături σ și π . Astfel, clorul și bromul pot forma alături de legături σ și legături π (pd) în timp ce iodul, cu rază atomică și volum atomic mult mai mare, nu formează decît legături σ .

Caracterul legăturii chimice M-X este dat, în general, de polaritatea acesteia, care scade în seria $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$. În grupele principale, caracterul ionic (polar) al legăturii crește cu creșterea lui Z, iar în perioadele mici, precum și la începutul și sfîșitul celor mari, crește, de asemenea cu creșterea lui Z.

Halogenurile metalice se clasifică în funcție de o serie de criterii. Astfel, în funcție de natura legăturii chimice M-X, există :

- halogenuri ionice ;
- halogenuri covalente .

În funcție de solubilitate, vom avea : a.halogenuri solubile și b.halogenuri greu solubile . Alte clasificări se mai fac în funcție de posibilitatea reacțiilor de hidroliză, de culoare, de stare de agregare, care însă, în cele din urmă, pot fi discutate pe baza relației generale structură-proprietăți.

Metalele alcaline (I-A, cu excepția litiului), cele din grupa II-A (cu excepția Be), majoritatea lantanidelor și cîteva actinide cît și metalele tranzitionale în stări joase de oxidare formează halogenuri ionice . Cele mai multe metale tranzitionale, dar și o par-

te din cele din grupele principale, în stări înalte de oxidare, formează halogenuri covalente (ca și halogenurile elementelor puternic electronegative, ale nemetalelor). Gradul de electrovalență sau de covalență este determinat printre altele de volumul și polarizabilitatea halogenului, mai precis prin raportul sarcină/rază ionică. În fig. 7.5. se prezintă variația razelor atomice și ionice și a polarizabilității atomilor și ionilor halogenură.

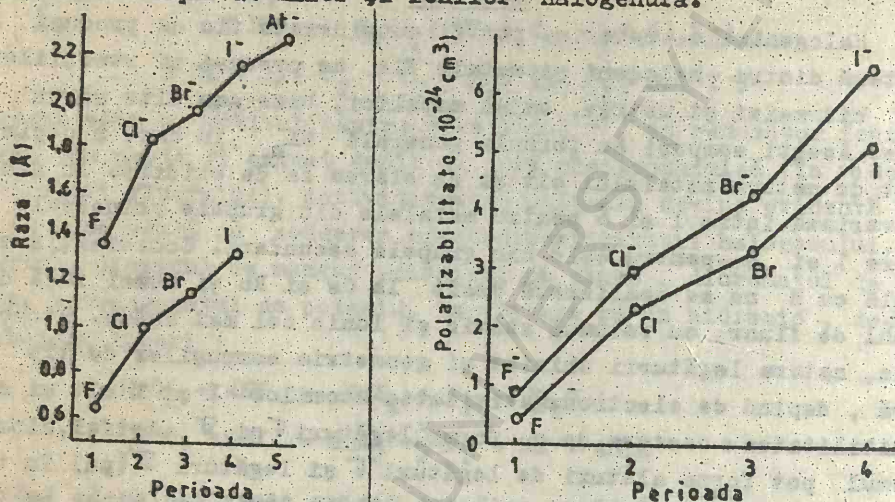


Fig. 7.5. Variația razelor atomice și ionice și a polarizabilității atomilor și ionilor halogenură

Evident, creșterea razei atomice sau ionice duce la creșterea polarizabilității și, în consecință, iodurile vor manifesta caracterul covalent cel mai pronunțat. În adevăr, AlF_3 conține legături predominant ionice, în timp ce AlCl_3 prezintă o structură în pături iar AlBr_3 și AlI_3 apar sub formă de dimeri covalenți. Datorită volumului foarte mic al ionului F^- și entalpiei mari de legătură $\text{F}-\text{M}$, fluorurile metalice diferă adesea de celelalte halogenuri; fluorurile formează, de regulă, rețele tridimensionale iar clorurile, bromurile și iodurile dau mai curînd naștere la rețele în pături sau straturi.

Solubilitatea halogenurilor cu legături predominant ionice variază în seria ioduri > bromuri > cloruri > fluoruri, deoarece factorul determinant este energia de rețea care crește cu scăderea razei ionice. La halogenurile cu legături predominant covalent, se observă o ordine inversă; este cazul halogenurilor de argint, mercur, aur etc. Halogenurile ionice se găsesc, de regulă, în stare solidă cristalizată; cele covalente corespund, în general, unor compuși lichizi sau gazoși. Ca de obicei, fazele mai puțin condensate sînt caracteristice

compuşilor covalenţi. Temperaturile de topire ale halogenurilor ionice sînt, aşa dar, mult mai ridicate decît a celor covalente. În seria compuşilor ionici, temperatura de topire scade odată cu creşterea stării de oxidare a metalului; la fel se manifestă şi variaţia punctelor de fierbere; fig.7.6. Se constată că MgF_2 are temperatură de fierbere cea mai înaltă ($\approx 2200^\circ\text{C}$), iar SiF_4 fierbe la temperatură cea mai joasă (sub 0°C).

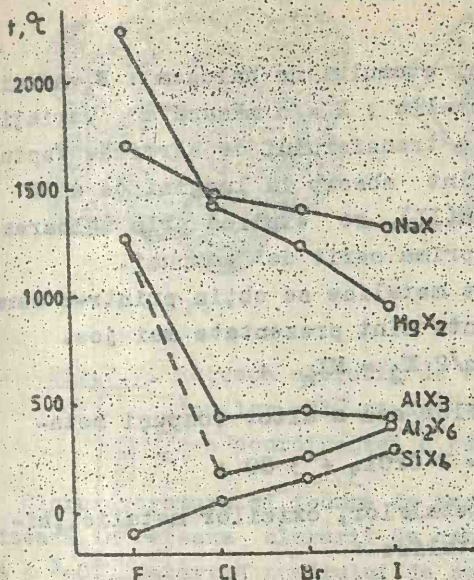
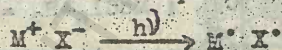


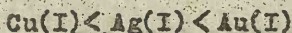
Fig.7.6. Variația punctelor de fierbere ale halogenurilor de Na, Mg, Al și Si.

Halogenurile ionice sînt conductori electrici atît în temperatură cit şi în soluție apoasă. Conductivitatea lor electrică scade cu creşterea stării de oxidare a metalului.

Halogenurile metalice posedă şi importante proprietăţi optice. Astfel, halogenurile metalelor din grupele I-A, II-A şi a III-A, sînt albe; halogenurile metalelor tranziţionale, ale lantanidelor şi actinidelor sînt frecvent colorate. În cazul primelor halogenuri, absorbția în UV, se explică prin energia înaltă pe care trebuie s-o posedă cuantele pentru a produce tranziția cu transfer de sarcină de tipul :



Halogenurile metalice tranziţionale, absorbția în vizibil se explică atît prin energiile mai mici ale cuantelor care produc aceleaşi tranziții cu transfer de sarcină cit şi prin alte tipuri de tranziții, cum sînt cele de tip d-d ce necesită, de asemenea, cuante de energie mică. Pe lîngă acestea, mai reţinem că, transferul de sarcină decurge cu atît mai uşor cu cît atomul este mai greu şi într-o stare de oxidare mai înaltă (care să favorizeze un caracter oxidant al atomului de halogen, cu caracterul său mai mult sau mai puţin reducător. De exemplu, experimental, se observă că absorbția se deplasează către lungimi de undă mai mari (către energii mai mici) la următorii cationi :



din seria de compuşi : $\text{AgF} < \text{AgCl} < \text{AgBr} < \text{AgI}$.

Din teoria proceselor cu transfer de sarcină, se arată că energia cuantei $h\nu$ se calculează cu ajutorul expresiei :

$$h\nu = I - E_a + X,$$

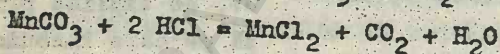
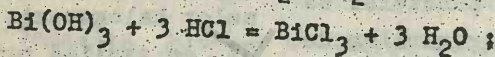
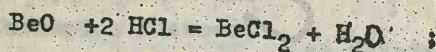
unde : I = potenţialul de ionizare al atomului de halogen ; E_a = afinitatea pentru electron al ionului metalic ; X = o măsură a variaţiei energiei electrostatice consecinţă a transferului de sarcină. Faptul că halogenurile de cadmiu şi de argint absorb la lungimi de undă mai mari decât cele de Cu(II) şi Zn(II) , se explică prin valoarea mai mică a parametrului X pentru prima serie de compuşi.

Metode de obţinere. Halogenurile metalice se obţin printr-o mare varietate de metode. Cele mai importante sînt prezentate mai jos.

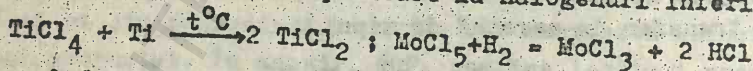
-sinteza din elemente : $M + n/2 X_2 = MX_n$;

-halogenarea oxizilor, sulfurilor sau a altor compuşi metalici : $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3 \text{C} + 3 \text{Cl}_2 = 2 \text{CrCl}_3 + 3 \text{CO}$;

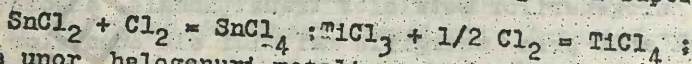
-acţiunea hidracizilor asupra metalelor, oxizilor metalici, hidroxizilor sau a sărurilor metalice :



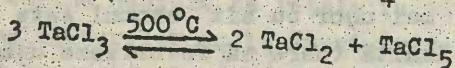
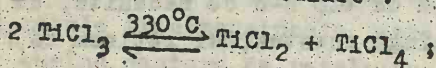
-reducerea halogenurilor superioare la halogenuri inferioare :



-oxidarea halogenurilor inferioare la halogenuri superioare :



-obţinerea unor halogenuri metalice prin reacţii de disproporţionare a halogenurilor intermediare :



Din punct de vedere structural, halogenurile simple, covalente sau ionice, se clasifică în : halogenuri tridimensionale ; halogenuri cu structuri în straturi, halogenuri cu structuri în lanţuri şi halogenuri moleculare.

Halogenurile alcaline (cu excepţia CsCl , CsBr , CsI) cît şi AgF , AgCl şi AgBr cristalizează în reţeaua clorurii de sodiu, NaCl , la care numărul de coordinaţie este 6 ; fig.7.7.

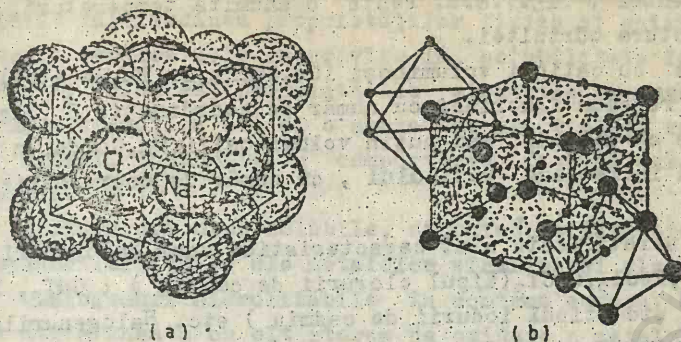


Fig. 7.7. Rețeaua clorurii de sodiu (c.c.f.): a. împachetarea ionilor Cl^- și Na^+ ; b. model reticular cu demonstrația coordinației 6 pentru fiecare ion.

Clorura, bromura și iodura de cesiu ca și TlCl , TlBr și TlI , cristalizează în rețeaua clorurii de cesiu - o rețea mai compactă decât cea a NaCl , datorită numărului de coordinare mai mare ($n.c.=8$); fig. 7.8.a. Halogenurile de cupru (I), cu excepția CuF , cristalizează

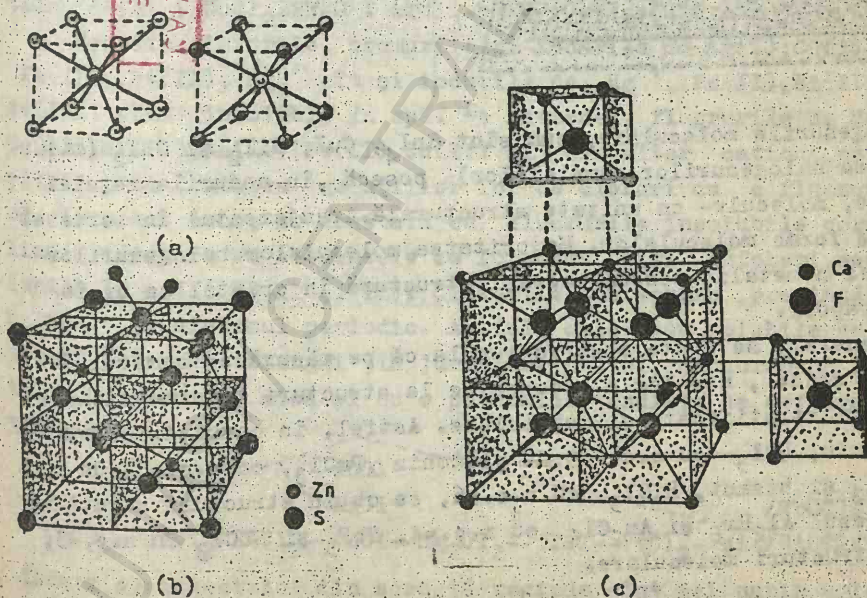


Fig. 7.8. Rețele cristaline: a. tip CsCl ; b. tip blendă (ZnS); c. tip CaF_2 (fluorina)

ză în rețeaua blendei : fig.7.8.b. Peste o anumită temperatură, acestea adoptă structura würtzitei.

Difluorurile cu cationi voluminoși (Cd,Cu,Hg,Sr,Pb,Ba etc) cristalizează în rețeaua fluorinei cu număr de coordinație 8 (fig. 7.8.c.), iar cele cu cationi mai puțin voluminoși (Mg,Co,Fe,Mn și Zn) cristalizează în rețeaua rutilului , cu număr de coordinație mai mic.

Structurile stratificate sînt caracteristice unor halogenuri metalice ca : CdCl_2 , FeCl_2 , CoCl_2 (tipul clorurii de cadmiu) ; CdI_2 , NiI_2 , MgI_2 , ZnI_2 , MgBr_2 etc (tipul iodurii de cadmiu) etc. Halogenurile cu structuri stratificate fac parte din sistemul cubic sau hexagonal

Un număr mic de halogenuri, ca de exemplu, BeCl_2 , PdCl_2 , CuCl_2 , CuBr_2 , TaI_4 , prezintă structuri în lanțuri. Astfel ,diclorura de Be(II) constă din lanțuri infinite formate din tetraedri BeCl_4 legate prin lanțuri opuse : fig.7.9.



Fig.7.9. Structura cristalină a BeCl_2

Halogenurile moleculare, cum sînt SnI_4 , CuI , NiI_2 și CdI_2 (cașt. majoritatea halogenurilor nemetalelor) posedă, în nodurile rețelei cristaline, molecule- ca unitate structurală. Aranjamentul în cristal depinde de forma moleculelor. Majoritatea moleculelor halogenurilor cu caracter nemetalic posedă aceeași structură în cristal ca și în stare de vapori.

În general, se poate observa regula că pe măsură ce numărul de coordinare scade , are loc o trecere de la structuri tridimensionale la structuri stratificate și moleculare. Astfel, în cazul triclorurilor de uraniu, UCl_3 - cu n.c.= 9, de plutoniu , PuCl_3 , cu n.c.=8, de crom, CrCl_3 și bismut, BiCl_3 , cu n.c.=6, se obțin structuri stratificate. În cazul Al_2Br_6 și Au_2Cl_6 , cu n.c.=4, SbF_3 și SbCl_3 cu n.c.=3, se obțin structuri moleculare.

Proprietăți ale halogenurilor metalice și nemetalice

Dintre multitudinea proprietăților fizice și chimice ale halogenurilor, se remarcă cele cu privire la solubilitate în apă și în alți solvenți, culoarea, proprietățile electrice și magnetice, capacitatea de a hidroliza și o serie de proprietăți redox.

Astfel, în funcție de comportarea față de apă, halogenurile se clasifică în :

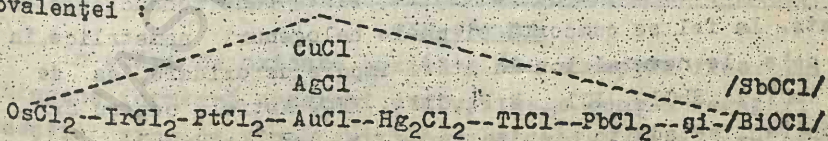
- halogenuri ușor solubile, disociabile fără hidroliză (este cazul halogenurilor ionice ale metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase);

- halogenuri hidrolizabile în contact cu apa. Hidroliza este cu atât mai avansată cu cît starea de oxidare a metalului este mai mare și raza ionului mai mică. Este cazul halogenurilor metalice cu un grad avansat de covalență, deci compuși ai metalelor în stări înalte de oxidare (TiCl_4 , ZrCl_4 , GeCl_4 , SnX_4 , AlX_3 etc) ;

- halogenuri greu solubile în apă, slab disociabile care au proprietatea de a se dizolva în exces de ioni halogenură și de a forma halogenuri complexe. Este cazul halogenurilor de Hg(II) , Au(I) , Cd(II) , Ag(I) etc.

Halogenurile ionice și cele ușor hidrolizabile (ale metalelor tranziționale) separă, de regulă, din soluții apoase, sub formă de cristalohidrați ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ etc).

Practic, clorurile, bromurile și iodurile de Ag(I) , Cu(I) , Au(I) , Tl(I) , Pb(II) , Pt(II) , Hg_2^{2+} cît și iodurile de Hg_2^{2+} , Pd(II) , Bi(III) și Au(III) sînt insolubile în apă. De asemenea, fluorurile de Mg(II) , Ca(II) , Sr(II) , Ba(II) , Pb(II) , Cu(II) și ale altor cationi, pot fi precipitate prin tratarea soluțiilor lor de cloruri cu o fluorură alcalină. În acest sens, se constată că fluorurile insolubile corespund unei linii identice cu elementele ce formează oxizi amfoteri sau greu solubili în apă (Be , Al și Ti). Clorurile, în schimb, prezintă altă localizare în sistemul periodic. Astfel, cele greu solubile se concentrează într-un triunghi, în jurul argintului, și corepund ionilor metalici cu sarcină mică și cu o puternică tendință de deformare a electrovalenței :



Iodurile elementelor din această regiune sînt mai puțin solubile decît clorurile.

O serie de halogenuri și în particular cele ale cationilor cu volume mici dar cu sarcină mare, suferă ușor fenomenul de hidroliză. În unele cazuri, cum este cel al halogenurilor nemetalelor (CCl_4),

și SF_6) speciile chimice manifestă o mare rezistență cinetică la hidroliză.

Halogenurile nemetalelor sînt și cele cu legături cu caracter parțial covalent ($AlCl_3$, $FeCl_3$) sînt solubile în solvenți organici. În general, solubilitatea în solvenți organici crește cu valența metalului și cu schimbarea halogenului de la fluoruri către cloruri, bromuri și ioduri. Astfel, $BiCl_3$ se dizolvă în alcool etilic sau acetonă, $BiBr_3$ se dizolvă în eter, în timp ce BiI_3 se dizolvă într-o mare varietate de solvenți (benzen, toluen, xilen etc.).

Culoarea halogenurilor poate fi, de asemenea, corelată cu natura legăturii chimice. Astfel, halogenurile ionice sînt albe. Cele ale metalelor tranziționale sînt de regulă colorate. Adesea, culoarea halogenurilor anhidre diferă de cea a sărurilor hidratate. Cauză rezidă în luarea în considerare, pe lângă tranzițiile cu transfer de sarcină, și a celor datorate câmpului creat de moleculele de apă (tranziții d-d sau câmp cristalin). În tabelul de mai jos, tab.7.4., se prezintă culorile principalelor halogenuri metalice.

Tab.7.4.Culoarea unor halogenuri metalice

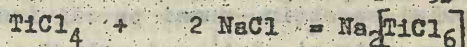
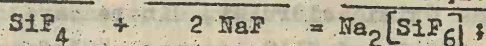
		A. Halogenuri anhidre																				
Cation \ Anion		K ⁺	Ca ²⁺	Sc ³⁺	Ti ²⁺	V ²⁺	Cr ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Ga ³⁺	Ge ⁴⁺							
F ⁻	a	a	a	← culori caracteristice cationilor →										a	a	a						
Cl ⁻	a	a	a	n	← culori ale cationilor →										a	a	a					
Br ⁻	a	a	a	n	r	← cation →										b	-	g	r-n	a	a	g
I ⁻	a	a	a	n	r	r	-	r	n	n	n	a	a	a	p							
B.Codul culorilor : a= alb ; n=negru; r=roșu; g=galben ; p=portocaliu																						

În general, cu creșterea gradului de covalență al legăturii M-X, se intensifică și culoarea compusului.

Halogenurile ionice, în stare topită, sînt bune conductoare de electricitate. La fel se comportă și unele halogenuri nemetalice, în particular cele ale nemetalelor în stări impare de oxidare, ca de exemplu : $AsCl_3$, $SbCl_3$, ICl_3 , BrF_3 , ClF_3 , IF_5 . Astfel, pentru BrF_3 , în stare topită, se admite ionizarea ca : $BrF_2^+ + BrF_4^-$

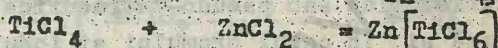
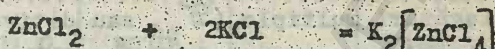
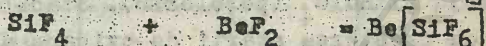
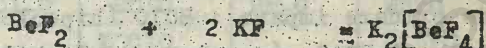
Halogenurile metalice și nemetalice prezintă proprietăți acido-bazice de tip Lewis diferite iar interacțiunile lor acid-bază prezintă o importanță deosebită în chimie. Astfel halogenurile ionice joacă rol de baze Lewis iar cele covalente de acizi Lewis. Interacția dintre cele două tipuri de halogenuri dă naștere la halogenuri

complexe: Acid Lewis + bază Lewis = combinație complexă

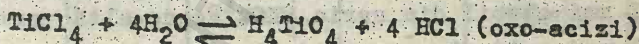
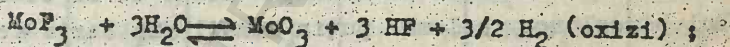
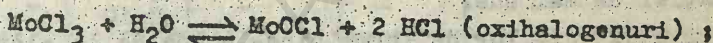


Există și halogenuri cu proprietăți amfotere din punct de vedere al teoriei lui Lewis. Astfel, BeCl_2 sau ZnCl_2 funcționează fie ca acid Lewis, fie ca bază Lewis, în funcție de natura partenerului de reacție:

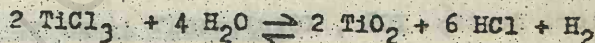
Acid Lewis + bază Lewis = combinație complexă



Halogenurile covalente hidrolizează ușor. Cele cu rețele stratificate hidrolizează, frecvent, în trepte. Producții de hidroliză sînt de tipul hidroxo-halogenurilor, oxo-halogenurilor și a oxizilor (în cazul hidrolizei totale). De exemplu, halogenurile metalelor tranziționale hidrolizează după mai multe scheme:



Adesea, hidroliza implică și apariția unor procese redox de tipul disproporționării- în special la halogenurile mai puțin stabile, ca de exemplu:



7.7. Oxo-combinațiile halogenilor. Oxizi, oxo-acizi și oxo-săruri

În stări de oxidare pozitive (cu excepția fluorului), elementele halogene formează numeroși compuși care conțin legături X-O polare. Aceștia sînt de tipul oxizilor, oxo-acizilor și oxo-sărurilor.

Tendința fluorului de a forma legături cu atomul de oxigen este redusă. Existența unei combinații a fluorului cu oxigenul a fost semnalată pentru prima dată de O. Ruff (1909). Astăzi se cunosc mai mulți oxizi de fluor, dintre care cei mai studiați sînt F_2O și F_2O_2 .

În schimb, clorul și ceilalți halogeni, care pot manifesta o mare gamă de stări de oxidare (de la +I la +VII) formează numeroși compuși oxigenați. Oxizii clorului, dintre care cei mai cunoscuți sînt Cl_2O , ClO_2 , Cl_2O_6 și Cl_2O_7 se aseamănă foarte mult cu cei ai azotului datorită electronegativității apropiate a celor doi atomi. Ambele serii de oxizi sînt, însă, nestabili (endotermi). Din această cauză, oxizii clorului se obțin numai pe căi indirecte ce necesită absorbție mare de energie și sînt mai mult sau mai puțin explozivi. Odată cu scăderea electronegativității elementului halogen, crește și stabilitatea oxizilor corespunzători. De aceea, oxizii iodului, compuși cu entalpii de formare negative (exotermi) sînt cei mai stabili compuși din seria oxizilor halogenilor.

Clorul formează și cea mai completă serie de oxoacizi care corespund stărilor de oxidare impare: HClO (hipocloros), HClO_2 (cloros), HClO_3 (cloric) și HClO_4 (percloric). Stabilitatea acestor compuși crește odată cu creșterea stării de oxidare a clorului datorită formării unor legături multiple (π_{pd} sau dative) corespunzătoare unor geometrii tetraedrice sau pseudo-tetraedrice (sp^3). Compuși analogi se formează și în cazul bromului și iodului. Totuși la acestia din urmă halogeni, și în special la iod, tendința de a forma legături duble, π_{pd} este mult mai redusă, astfel că atomul central poate realiza o coordinație mai mare (șase) față de atomul de oxigen. Inexistența acidului perbromic și formarea anionului para-periodat, IO_6^{5-} , de structură octaedrică (sp^3d^2) pledează în favoarea afirmației de mai sus.

Stabilitatea acizilor de forma hipo- scade de la clor la iod. Deci acidul hipocloros, cel mai puțin stabil din seria acizilor clorului, este cel mai stabil din seria HXO . Pe de altă parte, acidul HClO este și cel mai oxidant oxo-acid al clorului.

Toți oxo-acizii halogenilor sînt monoprotici a căror tărie crește în seria $\text{HClO} < \text{HClO}_2 < \text{HClO}_3 < \text{HClO}_4$, cu unele variații pentru fiecare halogen.

Sărurile lor, de tip XO^- , XO_2^- , XO_3^- și XO_4^- sînt compuși mai stabili decît acizii din care provin și pot fi, adesea, separați din soluție. Aceste săruri au proprietăți oxidante care variază atît în funcție de natura halogenului cît și de starea de oxidare a halogenului pentru o serie de compuși. Astfel, se remarcă stabilitatea deosebită a bromatilor și iodaților - ușor de separat, deși și aceștia din urmă manifestă proprietăți oxidante. De fapt, stabilitatea acestor compuși variază conform seriei $\text{ClO}_3^- < \text{BrO}_3^- < \text{IO}_3^-$.

Dintre oxo-acizii clorului numai acidul percloric este izolabil; ceilalți sînt cunoscuți numai în soluție apoasă.

Principalii compuși oxigenați ai halogenilor sînt sumarizați în tabelul 7.5.

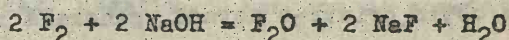
Teb.7.5. Principalii compuși oxigenați ai halogenilor

Starea de oxidare	Fluor		Clor		Brom		Iod	
	Oxizi	oxo-acizi	Oxizi	Oxoacizi Oxo-săruri	Oxizi	Oxo-acizi Oxo-săruri	Oxizi	Oxo-acizi Oxo-săruri
-I	F_2O F_2O_2	-	-	-	-	-	-	-
+I	-	-	Cl_2O	$HClO$ $M^I ClO$	Br_2O	$HBrO$ $M^I BrO$	-	HIO $M^I IO$
+II	-	-	(ClO)	-	-	-	-	-
+III	-	-	(Cl_2O_3)	$HClO_2$ $M^I ClO_2$	-	$HBrO_2$ $M^I BrO_2$	-	HIO_2
+IV	-	-	ClO_2 Cl_2O_4	-	$(BrO_2)_n$	-	-	-
+V	-	-	(Cl_2O_5)	$HClO_3$ $M^I ClO_3$	-	$HBrO_3$ $M^I BrO_3$	I_2O_4 I_2O_5 I_4O_9	HIO_3 $M^I IO_3$
+VI	-	-	ClO_3 Cl_2O_6	-	-	-	-	-
+VII	-	-	Cl_2O_7	$HClO_4$ $M^I ClO_4$	-	$(HBrO_4)$ $M^I BrO_4$	$(I_2O_7)?$ polimer	$HIO_4 \cdot xH_2O$ H_3IO_5 H_5IO_6 $H_4I_2O_8$ (Săruri)

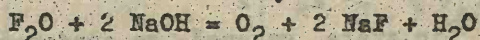
7.7.1. Oxizii fluorului

Dintre oxizii fluorului, cei mai cunoscuți sînt: oxidul de fluor, F_2O și dioxidul de difluor, F_2O_2 .

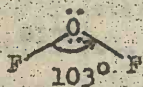
Oxidul de difluor, F_2O , se obține trecînd un curent de F_2 printr-un tub de platină introdus într-o soluție apoasă de hidroxid de sodiu:



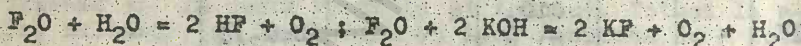
Gazul trebuie cules imediat, deoarece în caz contrar, reacționează cu $NaOH$, conform schemei:



Se prezintă sub forma unui gaz incolor, cu miros intens apropiat de cel al fluorului. Este foarte toxic ! (produce edem pulmonar). Este puțin solubil în apă ; nu are caracter de anhidridă. Structura sa moleculară implică două legături σ , orientate angular cu unghiul de valență de 103° . Această valoare este mai mică decât unghiul de legătură din molecula de apă a cărei structură se încadrează în tipul general de molecule X_2O_2 , unde $X = F, H$, etc iar E = orbital de nelegătură (pereche de electroni neparticipanți). Potrivit principiului lui Gillespie (modelul de structură VSEPR), are loc o micșorare mai puternică a unghiului de legătură $\angle FOF$ față de valoarea teoretică ($109^\circ 28'$), dar și față de apă, datorită electronegativității mai mari a atomului de fluor. Lungimile de legătură $F-O$ sînt egale cu $1,38 \text{ \AA}$. Valorile experimentale sînt ceva mai mari decât cele teoretice din cauza repulsiei puternice a celor doi atomi de fluor.



Molecula de F_2O este relativ stabilă. În soluție aposă, prezintă proprietăți oxidante :



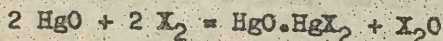
În prezența hidracizilor halogenilor sau a hidrogenului sulfurat, explodează. Cu clorul reacționează cu formare de ClF , $ClOF$ și Cl_2O . Se utilizează ca agent de fluorurare și drept lichid oxidant pentru propulsia rachetelor.

Dioxidul de difluor, F_2O_2 , a fost preparat pentru prima oară de către O. Ruff (1933) prin acțiunea descărcărilor electrice asupra unui amestec echimolecular de O_2 și F_2 , într-un aparat de cuarț, la 15-20 mm col. Hg și la temperatura aerului lichid. La $-180^\circ C$ se prezintă sub forma unui solid roșu care se topește la $-160^\circ C$ și se descompune în elemente la $-100^\circ C$. În structura sa moleculară, unghiul de valență $\angle FOO = 109,5^\circ$. Este mai nestabil decât F_2O .

7.7.2. Combinațiile oxigenate ale halogenilor în starea de oxidare +I (oxizi, oxo-acizi, oxo-săruri)

La starea de oxidare +I, se cunosc următoarele combinații : oxizi cu formula generală X_2O ($X = Cl, Br$), oxo-acizi, HXO ($X = Cl, Br, I$) - neizolabili și oxo-sărurile corepunzătoare.

Oxizii, X_2O , se obțin printr-o metodă generală ce constă în trecerea unui curent de halogen printr-o suspensie apoasă de HgO , la $100^\circ C$:

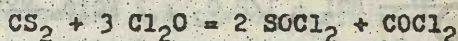


Oxidul de diclor, în stare gazoasă, se condensează apoi într-un

amestec răcoritor. În stare gazoasă, este galben-brun. Oxidul de di-brom se obține sub forma unui lichid. Ca și F_2O , și acești oxizi prezintă o structură unghiulară, dar cu unghiuri de valență mai mari ($ClOCl = 111^\circ$). Ambii oxizi sînt compuși endotermici. Prezintă caracter de anhidridă simplă, avînd deci caracter acid. Prin dizolvare în apă, se formează acizii de forma HXO (hipocloros, respectiv -hipobromos):

$$X_2O + H_2O = 2 HXO$$

Sînt utilizați drept agenți de halogenare și, în general, ca oxidanți. Astfel, Cl_2O se aprinde în contact cu sulful, seleniul, fosforul, carbonul. Cu disulfura de carbon, reacționează cu explozie:



Prin dizolvare în baze, se formează hipocloriți, respectiv hipobromiți:

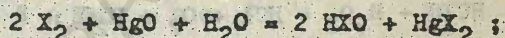


Sînt substanțe toxice, atacînd ochii și organele respiratorii.

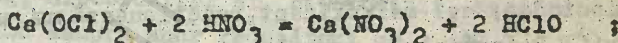
Acizii HXO ; $HClO$ - hipocloros ; $HBrO$ -hipobromos ; HIO -hipoiodos.

Oxo-acizii de forma hipo- se obțin prin următoarele metode generale:

- dizolvarea anhidridelor în apă γ $X_2O + H_2O = 2 HXO$ (la rece);
- reacția dintre X_2O și o suspensie apoasă de HgO :



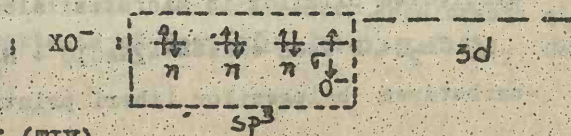
- deplasarea acizilor din sărurile lor la tratare cu acizi mai tari:



- dizolvarea halogenilor liberi în apă (reacție de echilibru):



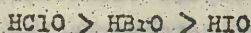
Structura moleculară a acestor acizi implică numai legături σ , $X - \overset{\cdot\cdot}{O} - H$, cu anionul $X-O^-$, în care atomul de halogen să afluă în starea de hibridizare sp^3 (geometrie pseudo-tetraedrică) în care cele 3 perechi de electroni neparticipanți ocupă trei vîrfuri ale tetraedrului deformat - cel de al patrulea fiind ocupat de atomul de oxigen polarizat negativ, așa cum se constată și din diagrama or-



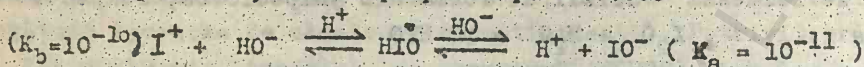
bitală a anionului XO^- (TLV).

Toți sînt compuși endotermi, foarte nestabili și nu pot fi izolați în stare liberă (pură).

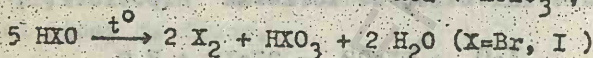
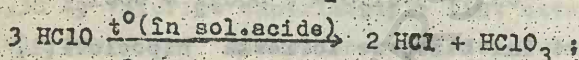
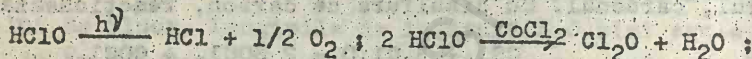
Din punct de vedere acido-bazic (protolitic), sînt acizi monoprofici slabi, a căror tărie și stabilitate scade în seria :



Acidul hipocloros prezintă proprietăți amfotere :

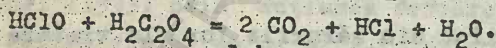
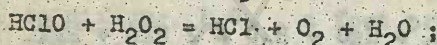
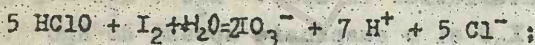


Din soluție apoasă, nu pot fi concentrați în măsură prea mare deoarece se descompun. Descompunerea este favorizată de lumină sau încălzire :

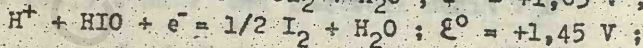


Așa dar, în soluție apoasă, la încălzire, ei suferă procese de disproporționare (dismutație) după diferite scheme de reacție.

Din punctul de vedere al funcției redox, manifestă proprietăți puternic oxidante care se atenuează în seria: $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$. De exemplu, HClO oxidează iodul la iodat, apa oxigenată la O_2 , acidul oxalic la CO_2 , sărurile de As^{3+} la As(V) etc :

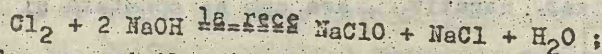


Acidul hipocloros, cel mai slab oxidant, reacționează mai puțin energetic cu reducătorii. Potențialele normale de oxidare ale diferitelor cupluri ce conțin anionul IO^- sînt mai coborîte decît la ceilalți oxoacizi :

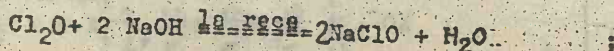


Sărurile acestor acizi se numesc : hipocloriți, hipobromiți respectiv hipiodiți. Ale se obțin prin următoarele metode generale :

-barbotarea sau dizolvarea halogenilor liberi într-o soluție apoasă de hidroxizi alcalini sau ai metalelor alcalino-pămîntoase:

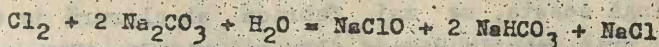


-dizolvarea oxizilor în hidroxizi alcalini :



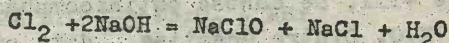
-barbotarea halogenilor liberi printr-o soluție apoasă de

carbonat de sodiu :



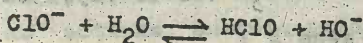
Prima sare a acidului hipocloros, KClO , a fost preparată de către Javel (1786) ; apoi A.C.Labaraque obține NaClO . Soluția apoasă de KClO se numește apă de Javel iar cea de NaClO - apă de Labaraque.

Hipocloriții se prepară și prin electroliza soluției apoase de NaCl în electrolizatoare fără diafragmă, când clorul care se degajă la anod reacționează cu soluția apoasă de NaOH :

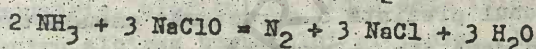
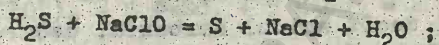


Prin concentrarea soluției apoase obținute, în vid la 35°C , se separă mai întâi clorura alcalină iar, apoi, prin răcire la 0°C , se separă din soluție, în stare cristalină, hipocloritul hidratat. Hipobromiții și hipiodiții se obțin prin metode asemănătoare.

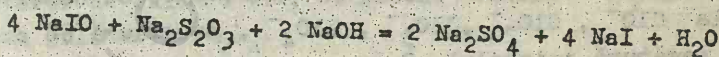
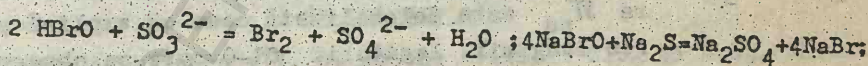
Din punct de vedere acido-bazic, sărurile acestor acizi hidrolizează puternic în soluție apoasă, cu reacție puternic alcalină :



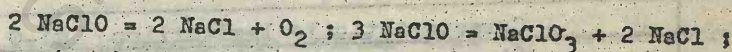
Din punct de vedere redox, ele manifestă caracter puternic oxidant. De fapt, ele funcționează atât ca oxidanți cât și ca agenți de halogenare. Astfel, hipocloriții oxidează, în mediu, acid, sulfurul la acid sulfuric, selenul la acid selenic, iodul la acid iodic, hidrogenul sulfurat la S, amoniacul la N_2 etc :



În mod analog, hipobromiții și hipiodiții manifestă acțiune puternic oxidantă asupra unor reducători ca : SO_3^{2-} , S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, H_2O_2 , etc :



Toate aceste săruri disproporționează la încălzire, după mai multe scheme de reacție :



Hipiodiții, cei mai nestabili, disproporționează chiar la temperatura camerei cu formare de iodați și iodură.

Majoritatea acestor săruri, și în special hipocloriții, se utilizează drept oxidanți, sterilizanți, dezinfectanți, decoloranți și agenți de halogenare. Cele mai importante sînt : NaClO , KClO , $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, CaOCl_2 .

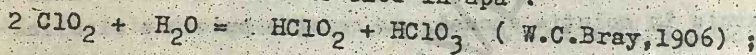
Hipocloritul de calciu, utilizat în cantități mari, în practică, se obține prin barbotarea unui curent de Cl_2 printr-o soluție apoasă de Ca(OH)_2 . Pe lângă aceasta, se mai fabrică și clorură de var - un produs tehnic, prin reacția dintre clor și oxid de calciu. Prin studii de raze X, nu s-a confirmat structura corespunzătoare unei sări mixte de tipul CaCl(OCl) , ci mai curând pe cea de Ca(OCl)_2 .

7.7.3. Combinațiile oxigenate ale halogenilor în starea de oxidare +III

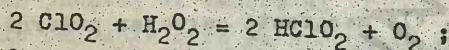
La starea de oxidare +III, se cunosc puțin compuși ai halogenilor conținând legături X-O. Dintre aceștia, date sigure există asupra acidului cloros, HClO_2 și a cloriților. Formarea acidului hipocloros este nesigură iar cea a HIO_2 nu este încă semnalată.

Acidul cloros, HClO_2 , se poate obține, în soluție apoasă, prin următoarele metode :

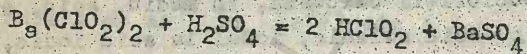
- dizolvarea dioxidului de clor în apă :



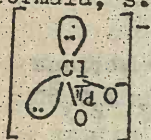
- reducerea ClO_2 cu apă oxigenată :



- deplasarea acidului, dintr-o sare, cu un acid mai tare :



Este un acid monoprotic, de tărie mijlocie, $K_a = 10^{-2}$. În acest sens este mai tare decât HClO și decât acidul carbonic, deoarece sarcina formală, s.f. = 1. Anionul prezintă o structură pseudo-tetraedrică,

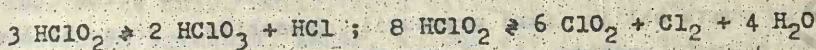


în care două din vîrfurile tetraedrului sînt ocupate de cei doi atomi de oxigen iar celelalte două de către cele două perechi de electroni neparticipanți. Legătura π_{pd} este delocalizată ceea ce explică și scurta-reea lungimii legăturii Cl-O care se observă, de altfel în seria ClO^- , ClO_2^- , ClO_3^- , ClO_4^- , pe măsură ce crește și ordinul de legătură ; tabelul 7.6.

Tab.7.6. Caracteristicile legăturilor Cl-O în anionii ClO_n^-

Anion	Caracteristicile legăturilor Cl-O		
	lungime (Å)	Energie de legătură (kJ/mol)	Unghiul OClO
ClO^-	1,70	209	-
ClO_2^-	1,64	244,5	111°
ClO_3^-	1,57	243,7	106°
ClO_4^-	1,45	363,5	109°28'

Acidul este cunoscut numai în soluție apoasă. Concentrarea soluțiilor duce la descompunerea acidului, prin mecanism de disproporționare :



Sărurile sale se numesc cloriți. Asemenea săruri se cunosc și în cazul bromului, care se formează prin disproporționarea hipobromiților :

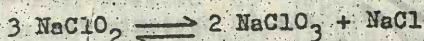


Cloriții se obțin prin dizolvarea ClO_2 în soluții apoase de hidroxizii alcalini sau prin reducerea ClO_2 cu Na_2O_2 :



Ca și acidul, și cloriții sînt oxidanți. În mod normal, ei trebuie să posede caracter oxidant mai slab decît al hipocloriților sau ClO_2 . Prin acidularea soluției de clorit, se formează acid cloros și ClO_2 , produși care au acțiune puternic oxidantă.

Cloriții metalelor alcaline se disproporționează prin încălzire moderată :



Cloriții metalelor grele explodează prin încălzire sau lovire. Se utilizează drept agenți oxidanți sau decoloranți :



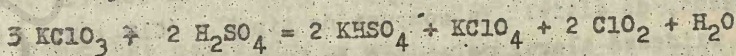
În industrie, cloritul de sodiu este folosit la decolorarea celulozei, pentru albirea bumbacului și inului, la decolorarea fibrelor poliamidice și poliesterice.

7.7.4. Combinațiile oxigenate ale halogenilor în starea de oxidare +IV

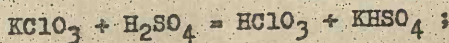
La starea de oxidare +IV, se cunosc oxizii : ClO_2 și BrO_2 , ultimul de fapt, un polimer, $(\text{BrO}_2)_n$.

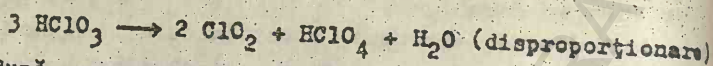
Dioxidul de clor, ClO_2 , a fost descoperit în anul 1815 de H. Davy care l-a obținut prin acțiunea acidului sulfuric asupra cloratului de potasiu.

Metodele de obținere ale acestui oxid se bazează pe reducerea cloratului de potasiu în stare pură și uscată. Astfel, el se obține prin tratarea unui amestec de KClO_3 - nisip (în raport de greutate 1:3) cu 4-5 părți de acid sulfuric concentrat, la -20°C :

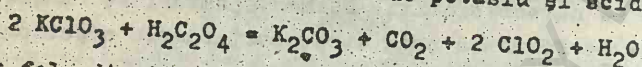


De fapt, reacția globală comportă următoarele faze :

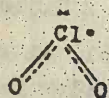




La cîtva timp după amorsarea reacției, se încălzește slab. Vaporii de culoare galbenă, formați, condensează ușor sub forma unui lichid roșu. Se poate obține fără precauții deosebite, prin încălzirea la 60°C , a unui amestec de clorat de potasiu și acid oxalic:



În acest fel, dioxidul de clor se diluează cu CO_2 și nu mai explodează. Dioxidul de clor se prezintă sub forma unui gaz galben-verzui, foarte nestabil, cu miros pătrunzător. Molecula prezintă proprietăți paramagnetice datorită electronului necuplat prezent în structura sa



Lungimea legăturii Cl-O egală cu $1,58 \text{ \AA}$, ceva mai mare decît cea care are corepunde unei legături prin 3 electroni ($1,58 \text{ \AA}$) indică un hibrid de rezonanță între cele două structuri posibile. Unghiul de valență $\text{OClO} = 118^\circ$. Astfel, molecula este polară, $\mu = 1,69 \text{ D}$, cu atomul de $\text{Cl}(\text{pd}^2)$.

Dioxidul de clor este un compus puternic endoterm, $\Delta H_f^\circ +105 \text{ kJ mol}^{-1}$. El se descompune cu explozie în prezența luminii, prin lovire prin creșterea presiunii sau în prezența unor substanțe organice.

În stare lichidă și solidă, dimerizează formînd compusul Cl_2O_4 , o specie diamagnetică, datorită cuplării celor doi electroni impari care provin de la cele două molecule de ClO_2 în interacție.

Dioxidul de clor sau Cl_2O_4 are proprietățile unei anhidride mixte deoarece prin dizolvare în apă, formează doi oxo-acizi:



În mod asemănător, reacționează cu hidroxizii alcalini cu formare de cloriți și clorați.

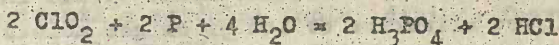
Din punct de vedere redox, este un oxidant energetic. De altfel, molecula monomerului, valențial nesaturată, se poate stabiliza fie prin acceptarea unui electron, fie prin cedarea unui electron:



Prima tendință este mult mai marcantă (afinitatea moleculei pentru electron este $3,43 \text{ eV}$), astfel că el este mai curînd un oxidant puternic. Potențialul de ionizare al moleculei, destul de ridicat ($11,1 \text{ eV}$) poate, în anumite condiții, să explice formarea cationului radical ClO_2^+ , cunoscut, de altfel, în compuși de tipul: $(\text{ClO}_2)_2[\text{SiF}_6]$, $(\text{ClO}_2)_2\text{PF}_6$. Astfel, ClO_2 oxidează clorul molecular la HClO_3 , pune iod în libertate din HI sau KI (în mediu acid) etc.:



Dioxidul de clor provoacă arderea fosforului sub apă conform reacției :



În mod asemănător, se poate realiza o oxidare energetică pe baza unui amestec de KClO_3 solid, acid sulfuric concentrat și o substanță combustibilă (glucoză, zahăr, amidon etc.). În cazul utilizării glucozei, are loc reacția violentă :



Dioxidul de clor, un reducător, foarte slab, poate fi totuși oxidat de o serie de agenți chimici oxidanți cum este KMnO_4 (în mediu neutru) :



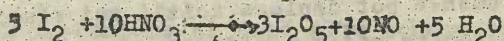
Se folosește în practica chimică la albirea pastei de hirtie, a unor produse alimentare (făină, uleiuri, grăsimi) fără să distrugă materiile respective. Având acțiune puternic bactericidă, este utilizat și la purificarea apei.

Dioxidul de brom, BrO_2 , a fost obținut prin descărcări electrice asupra unui amestec de vapori de brom și oxigen, la presiune redusă, la temperatura aerului lichid. Este mult mai nestabil decât ClO_2 dar prezintă, în general, aceleași proprietăți acido-bazice și redox. Structura sa în stare lichidă și solidă, corespunde unui polimer.

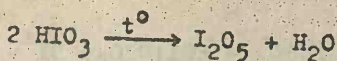
7.7.5. Combinațiile oxigenate ale halogenilor în starea de oxidare +V

La starea de oxidare +V, se cunosc : pentaoxidul de diiod, I_2O_5 și toată serie de oxo-acizi și oxo-săruri : HXO_3 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), respectiv $\text{M}^{\text{I}}\text{XO}_3$. În cazul iodului, în afara oxidului menționat, se mai cunosc și alți oxizi cu caracter salin, cu formulele I_2O_4 și I_4O_9 care sînt redați, adesea, sub forma unor compusi de tip sare : $\text{I}_2\text{O}_4 = \text{IO} \cdot \text{IO}_3$ (iodat de iodil) și $\text{I}_4\text{O}_9 = \overset{+IV}{\text{I}}(\text{IO}_3)_3$ (un iodat de iod trivalent).

Pentaoxidul de diiod sau anhidrida iodică, I_2O_5 , este cel mai stabil oxid al halogenilor. Deși este singurul compus exotermic, sinteza lui din elemente nu permite obținerea sa. În practică, se poate obține prin oxidarea iodului elementar cu amestec de ClO_2-Cl_2 , cu pentaoxid de diazot sau cu acid azotic concentrat, la cald :



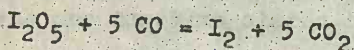
Mai comod, se poate obține prin deshidratarea acidului iodic, la $170-200^\circ\text{C}$:



Oxidul se prezintă sub forma unui solid alb cristalin, delicat și foarte solubil în apă. Se descompune termic la temperaturi mari decât 250°C , cu eliberare de iod și oxigen molecular.

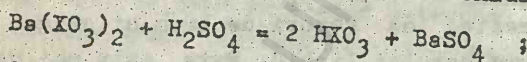
Din punct de vedere acido-bazic, are proprietățile anhidridelor acide; este anhidrida acidului iodic, HIO_3 , care se obține prin dizolvarea oxidului în apă.

Din punct de vedere redox, manifestă proprietăți oxidante. Astfel este redus de H_2S , S , SO_2 , NH_3 , CO sau alți reducători. Reacția sa de reducere sub acțiunea CO este utilizată în practica analitică pentru detecția și dozarea monoxidului de carbon din atmosferele viciate:

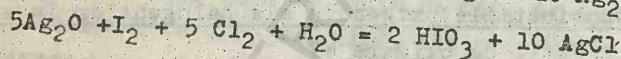


Acizii oxigenați de tipul HXO_3 sînt cunoscuți la toți halogenii cloric, bromic și iodic. Singurul izolabil este HIO_3 ; ceilalți se obțin numai în soluție apoasă de concentrație 50 %.

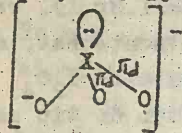
Acizii se pot obține fie prin deplasarea lor din săruri cu acizi mai tari, fie prin oxidarea halogenilor corespunzători cu diferiți agenți chimici sau pe cale electrolitică (oxidare anodică);



$\text{Br}_2 + 5 \text{Cl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{HBrO}_3 + 10 \text{HCl}$ (la cald; acidul clorhidric este îndepărtat, prin adăugare de Ag_2O , sub formă de AgCl)



Acizii conțin anionul cu geometrie pseudotetraedrică XO_3^- , în care, cel de al patrulea vîrf al tetraedrului este ocupat de singura

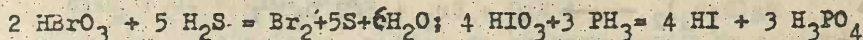
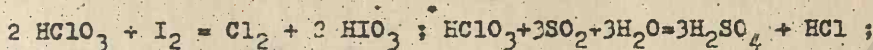


pereche de electroni neparticipanți. Cele două legături π_{pd} sînt delocalizate și asigură o stabilitate mult mai mare decât în cazul acizilor de formă HXO sau HXO_2 . Datorită sarcinii formale mult mai mare (s.f. = 2), sînt acizi mai tari decât ceilalți oxo-

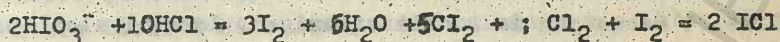
acizi inferiori. Așa dar stabilitatea lor termică crește în seria $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ în timp ce caracterul acid scade în aceeași ordine.

Din punct de vedere acido-bazic, sînt acizi tari, monoprotici și prezintă proprietățile generale ale acestora. Astfel, reacționează cu metalele, cu oxizii bazici și cu bazele cu formare de săruri corespunzătoare. De asemenea pot deplasa acizii mai slabi din sărurile lor.

Din punct de vedere redox manifestă acțiune oxidantă. Astfel, ei oxidează diferiți reducători ca: SO_2 , H_2S , PH_3 etc.:



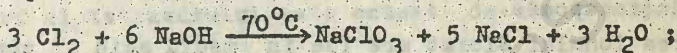
Acțiunea oxidantă a acidului iodic depinde foarte mult de pH-ul mediului. Astfel, cu HCl, se obține clor gazos care, însă, reacționează cu iodul eliberat în reacție, formând ICl:



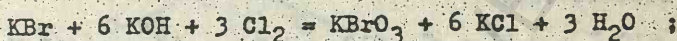
De la funcția acidă a acestor compuși, derivă sărurile corespunzătoare: clorați, bromati, iodați.

Sărurile acizilor cloric, bromic și iodic se obțin printr-o mare varietate de metode. Dintre acestea, se menționează:

-reacția dintre halogenii liberi și soluții apoase de hidroxizi,



-oxidarea anionilor X^- cu un halogen mai activ în mediu alcalin:

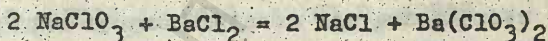


-prin disproporționarea hipocombinațiilor:

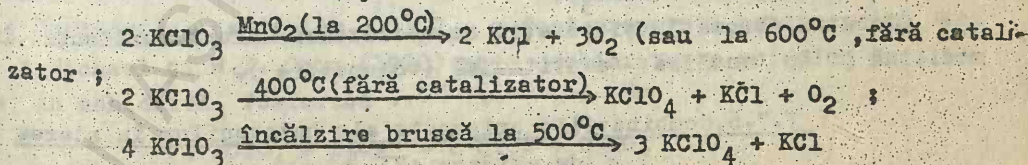


-prin electroliza soluțiilor apoase concentrate de halogenuri, la cald: la anod se descarcă ioni hipoclorit format prin reacția dintre clor și NaOH, $6 \text{ClO}^- + 3 \text{H}_2\text{O} = 2\text{HClO}_3^- + 4\text{Cl}^- + 4\text{H}^+ + 3/2\text{O}_2 + 6\text{e}^-$. Acidul cloric este trecut în clorat prin neutralizarea sa de către ioni HO^- formați la catod ($6 \text{H}_2\text{O} + 6 \text{e}^- = 6\text{HO}^- + 3\text{H}_2$).

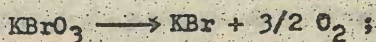
-prin reacții de dublu schimb- pentru obținerea cloraților greu solubili:

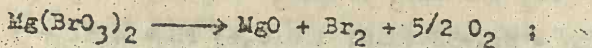


Clorații, bromatii și iodații sînt, în general, săruri solide cristalizate. Sărurile de Na^+ , K^+ , NH_4^+ sînt solubile în apă. Stabilitatea lor termică este mai mare decît la sărurile conținînd anionii XO^- și XO_2^- . Totuși, la încălzire mai puternică se descompun după diferite scheme. Astfel, cloratul de potasiu se poate descompune conform următoarelor reacții:

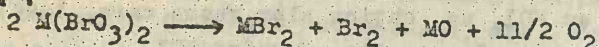


Bromatii se pot descompune și după alte scheme și anume:

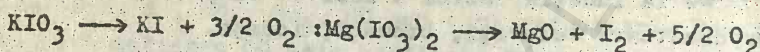




- bromații metalelor grele, de cupru, plumb etc, se descompun după reacția :

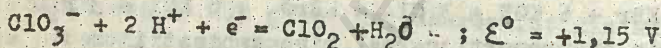


Iodații sînt mai stabili decît bromații și clorații. Cei ai metalelor alcaline se descompun în ioduri și oxigen. Iodații alcalino-pămîntoși - cu excepția celor de magneziu și de calciu, trec în periodați :

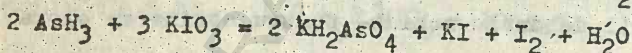
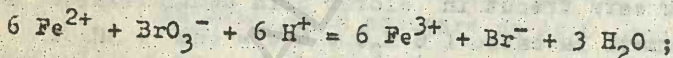


Cele trei tipuri de săruri prezintă proprietăți oxidante ; clorații acționează ca oxidanți în topitură, în timp ce bromații și iodații în soluție apoasă.

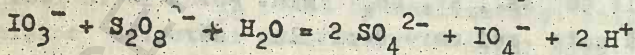
Reducerea ionului clorat are loc în mediu acid și conduce la ClO_2 , Cl_2 sau la anionul Cl^- . În primul caz, potențialul normal al reacției de reducere este :



Astfel, iodul este oxidat la acid iodic, hidrogenul sulfurat la acid sulfuric, anionii Br^- și I^- la brom respectiv iod elementar. Cloratul de potasiu oxidează un mare număr de substanțe anorganice (în topituri alcaline). Bromații alcalini și iodații alcalini oxidează un mare număr de compuși anorganici, în soluție apoasă, ca de exemplu :



Proprietățile reducătoare ale acestor compuși sînt foarte slabe. Ele se manifestă numai față de oxidanți foarte energici. De exemplu, ionul iodat poate fi oxidat de către anionul persulfat la IO_4^- :



Stabilitatea mai mare a iodaților este atestată și de faptul că iodul apare în natură și sub formă de NaIO_3 ce însoțește zăcămintele naturale de salpetru (NaNO_3).

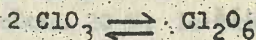
Clorații, bromații și iodații se utilizează drept oxidanți, în medicină și în analiza cantitativă (volumetrie).

7.7.6. Combinațiile oxigenate ale halogenilor în starea de oxidare +VI

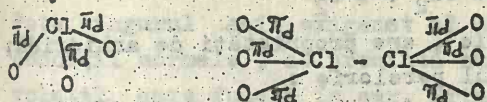
La starea de oxidare +VI se cunoaște numai oxidul clorului, ClO_3 , ca monomer în stare gazoasă și ca dimer în stare lichidă și solidă. Trioxidul de clor se prepară prin oxidarea dioxidului de clor

cu ozon : $\text{ClO}_2 + \text{O}_3 = \text{ClO}_3 + \text{O}_2$

Se obține sub forma unui lichid uleios, de culoare roșie cu punctul de topire (solidificare) egal cu $3,5^\circ\text{C}$. Măsurătorile de densitate de vapori arată că în stare gazoasă trioxidul de clor apare sub formă de molecule simple (monomeri), paramagnetice datorită electronului necuplat. În stare lichidă și solidă, este diamagnetic datorită echilibrului de dimerizare :

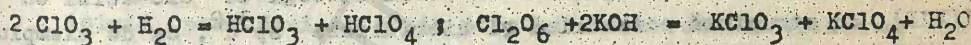


La temperatură de peste 15°C , disociază în elemente simple. Atât în stare gazoasă, cât și în faze mai condensate, clorul este înconjurat tetraedric de atomii de oxigen. În molecula monomerului, cel de al patrulea vîrf al tetraedrului este ocupat de electronul necuplat :



În molecula dimerului, geometria corespunde unirii a doi tetraedri printr-un vîrf. Ambele structuri corespund hibridizării atomului de clor de tip sp^3 , în care peste fiecare legătură Cl-O de tip σ se suprapune cîte o legătură π_{pd} .

Din punct de vedere acido-bazic, este un oxid acid, cu caractere de anhidridă dublă ; la dizolvare în apă sau în soluții apoase de hidroxizi alcalini, disproporționează cu formare de compuși ce conțin Cl(V) și Cl(VII) :



7.7.7. Combinații oxigenate ale halogenilor în starea de oxidare +VII

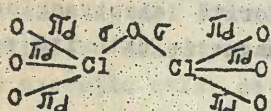
Starea de oxidare +VII este reprezentată prin numeroși compuși, începînd cu Cl_2O_7 - singurul oxid cunoscut, și continuînd cu aproape întreaga serie de oxo-acizi și oxo-săruri ale clorului, bromului și iodului.

Heptaoxidul de diclor, Cl_2O_7 , a fost preparat pentru prima oară de A. Michael și W.T. Conn (1900) prin deshidratarea acidului percloric cu anhidridă fosforică :



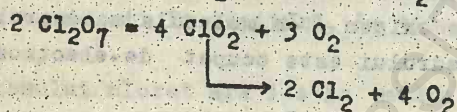
Se mai poate obține și prin distilarea unui amestec format din 3 părți KClO_3 și 5 părți de acid clorsulfonic. Deși este cel mai stabil oxid al clorului, explodează la încălzire sau la șocuri mecanice. S.

prezintă sub forma unui lichid uleios care fierbe la 82°C și se solidifică la $-91,5^{\circ}\text{C}$. Structura sa moleculară implică cei doi atomi de clor hibridizați sp^3 cu unghiul $\text{ClOCl} = 128^{\circ}$. La cele 6 duble legături

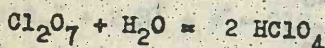


turi $\text{Cl}-\text{O}$ de tip $\sigma + \pi_{\text{pd}}$, se adaugă cele două legături $\text{Cl}-\text{O}$ de tip σ . O hibridizare de tip pd^3 este, de asemenea, posibilă.

Descompunerea termică a heptoxidului de clor conduce la ClO_2 și apoi la Cl_2 :



Din punct de vedere acido-bazic, are proprietăți de anhidridă; prin dizolvare în apă formează acidul percloric;



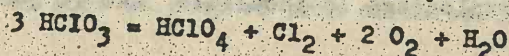
Are, de asemenea, proprietăți oxidante.

Oxo-acizii de forma HXO_4 , perhalogenici, au compoziții reale diferite. În cazul clorului, aceasta corespunde formulei simple HClO_4 în timp ce la brom, anionul perbromat este cunoscut numai sub formă de săruri, perbromati. În cazul iodului, datorită tendinței sale mai reduse de a forma legături π_{pd} (destul de slabe, datorită volumului atomic mult mai mare) acidul periodic apare mai curînd sub formă hidratată ce corepunde unei serii întregi de oxo-acizi cu I(VII) , cu structură octaedrică și hibridizare sp^3d^2 , ca de exemplu: $\text{HIO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{IO}_5$ (acid mezoperiodic); $\text{HIO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_5\text{IO}_6$ (acid paraperiodic - cel mai stabil); $2 \text{HIO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{I}_2\text{O}_9$ (acid dimezoperiodic). Acidul de forma orto-periodic, $\text{HIO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_7\text{IO}_7$ nu se formează.

Acidul percloric este monoprotic tare; acizii iodului sînt poliprotici, slabi. Caracterul oxidant, mult mai slab decît la celelalte serii de oxo-acizi, crește odată cu modificarea atomului de halogen în ordinea $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$.

Acidul percloric, HClO_4 , se obține prin tratarea cloratului de potasiu cu acid hexa-fluorosilicic cînd au loc reacțiile:

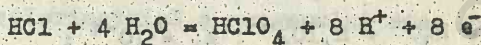
$2\text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{SiF}_6 = 2\text{HClO}_3 + \text{K}_2\text{SiF}_6$; după separarea hexa-fluorosilicatului de potasiu, soluția de acid cloric se supune concentrării, prin încălzire, cînd are loc reacția:



La fel, se poate obține prin reacția dintre percloratul de potasiu și acid sulfuric :

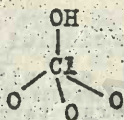
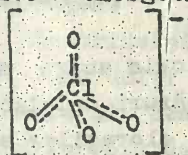


Amestecul de reacție se supune distilării la 100 mm cal.Hg, în curent de vapori de apă și captarea produsului într-un amestec răcitor. Acidul anhidru se obține prin deshidratarea hidratului cu 2 molecule de apă cu H_2SO_4 -caum 20 %, la presiune redusă. În fine, acidul percloric se mai poate obține și prin oxidarea anodică a acidului clorhidric ; la electroliză cu anod de platină și catod de mercur, argint sau cupru, în compartimentul anodic are loc procesul :

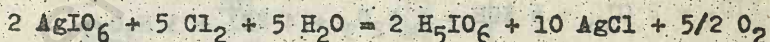
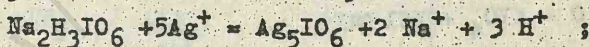
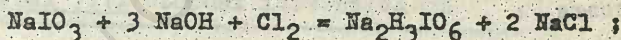


Aste singurul acid oxigenat al clorului izolabil în stare pură. În condiții normale , se prezintă sub forma unui lichid incolor, foarte volatil care fumează în aer. Prin încălzirea soluțiilor, are loc descompunerea sa cu formare de Cl_2O_7 , ClO_2 și, în final, Cl_2 .

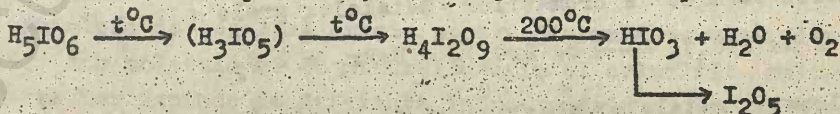
Anionul ClO_4^- prezintă o geometrie tetraedrică , cu atomul de clor hibridizat sp^3 , în care cele patru legături Cl-O sînt echivalente energetic și geometric. În acidul liber, unghiul de valență este egal cu $112^\circ 48'$ iar lungimile de legătură sînt : $d_{\text{Cl-O(H)}} = 1,63 \text{ \AA}$, $d_{\text{Cl-O}} = 1,41 \text{ \AA}$. În anionul perclorat, unghiul de valență este egal cu $109^\circ 28'$.



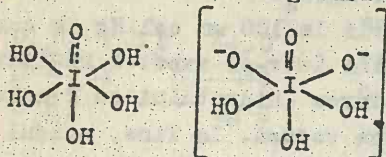
Acizii periodici se obțin prin oxidarea iodului elementar sau a iodaților cu diferiți oxidanți ca HClO_4 , Cl_2 etc. De exemplu, prin oxidarea iodatului de sodiu cu clor gazos în mediu alcalin, se obține mai întâi sarea de sodiu care este apoi convertită, în prezența ionilor Ag^+ , în soluție apoasă, în acid paraperiodic :



Prin încălzirea treptată a acidului paraperiodic, în principiu, trebuie să se obțină și ceilalți acizi periodici. În adevăr, încălzind cu precauțiune la peste 100°C și la presiune redusă, s-a pus în evidență acidul dimezoperiodic, dar nu și cel mezoperiodic :

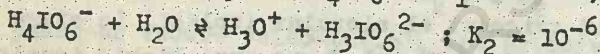
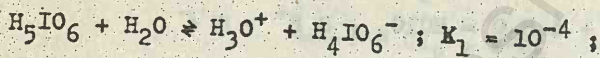


Acidul paraperiodic prezintă o structură octaedrică în care alături de cele 5 legături I-O de tip σ mai există și o legătură I-O cu caracter de dublă legătură (interacțiune π_{pd} foarte slabă :



Dintre cei 5 atomi de hidrogen, trei disociază mult mai ușor, iar ceilalți doi mai greu deoarece sînt implicați în stabilirea unor punți de hidrogen.

În primele două trepte de ionizare, acidul paraperiodic este un electrolit mai slab decît acidul percloric :

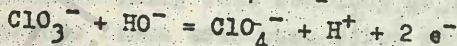
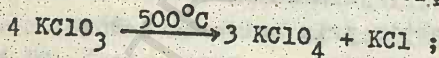


În treptele superioare de ionizare, care nu se realizează decît în medii puternic bazice, acidul este foarte slab ($K_3 = 10^{-13}$).

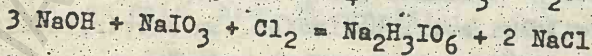
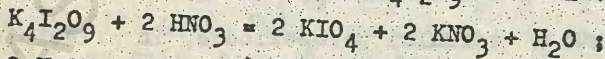
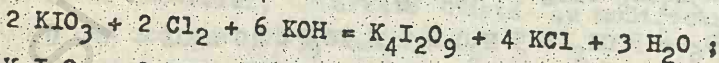
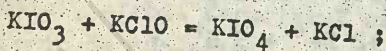
Față de acidul percloric, care manifestă proprietăți oxidante slabe, acizii periodici sînt oxidanți mult mai energici.

Săruri ale oxo-acizilor. Sărurile se numesc perclorați, perbromați și respectiv periodați.

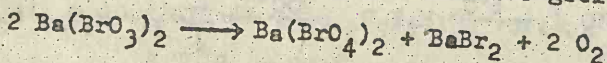
Perclorații se obțin prin acțiunea acidului percloric supra metalelor, oxizilor metalici, hidroxizilor sau altor săruri metalice. De asemenea, se obțin și prin descompunerea termică a cloraților sau prin oxidarea chimică sau anodică a cloraților :



Periodații, inclusiv metaperiodații ($\text{M}^{\text{I}}\text{IO}_4$), se obțin prin metode oxidative, asemănătoare :



În cazul bromului, se pare că perbromații se obțin în cursul descompunerii termice a bromatilor metalelor grele :



Perclorații metalelor alcaline și de amoniu (cu excepția celor

de litiu și sodiu) sînt puțin solubili în apă, în timp ce cei ai metalelor tranzitionale (Zn, Ni, Co, Cu, Mn etc) prezintă o solubilitate mai mare. Ei sînt, în general, mai puțin solubili decît clorații. Dintre aceștia, percloratul de magneziu anhidru este utilizat drept agent de uscare, cel de potasiu - la fabricarea explozivilor de importanță militară iar percloratul de amoniu se utilizează drept exploziv de siguranță în minele cu mari cantități de gaz grizu, deoarece generează o temperatură mai puțin ridicată :



Periodații se folosesc în practica analitică, ca de exemplu la determinarea colorimetrică a manganului din diferite oțeluri și roci.

7.8. Combinațiile interhalogeni

Datorită diferenței mari între valorile electronegativității halogenilor, aceștia se pot combina între ei, în anumite condiții, cu formarea unor compuși cu formula generală XY_n , numiți combinații interhalogeni. Valoarea lui n variază între 1 și 7 (ia de regulă valorile numerelor impare 1, 3, 5 și 7) depinzînd de natura atomilor de halogen.

În principiu, un atom de halogen poate grupa în jurul său cu atît mai mulți atomi de alți halogeni cu cît raza sa atomică este mai mare și cea a partenerului de reacție mai mică. De fapt, cu cît diferența de electronegativitate dintre cei doi atomi de halogeni X și Y , este mai mare, cu atît și numărul de coordinare n este mai mare. Astfel, iodul formează cu fluorul compusul cu coordonarea maximă, IF_7 , bromul dă numai BrF_5 iar clorul numai ClF_3 .

Principalele tipuri de combinații interhalogeni sînt prezentate în tabelul 7.7.

Tabelul 7.7. Compuși interhalogeni

IF_7	IF_5	(IF_3)	(IF)
-	-	ICl_3	ICl
-	BrF_5	BrF_3	IBr
-	-	BrCl_3	BrCl
-	-	ClF_3	ClF

Entalpia de legătură crește pentru fluoruri cu numărul atomilor de fluor din moleculă și cu numărul atomic al celui alt halogen. Stabilitatea lor depinde de diferența între entalpia de legătură XY

și cea a moleculelor X_2 și Y_2 . În consecință, stabilitatea descrește în ordinea $IF > BrF > ClF > ICl > IBr > BrCl$.

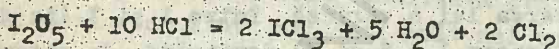
Metode de obținere. Se folosesc, în acest scop, fie metodele de sinteză din elemente, în cantități stoechiometrice, fie metode speciale.

Sinteza din elemente se utilizează în vederea obținerii compuşilor interhalogeni cu numere de coordinare mari, XY_5 și XY_7 . Astfel, monohalogenurile XY ($ICl, IBr, BrCl, ClF, BrI$) se obțin prin reducerea unor combinații oxigenate, ca de exemplu, pentru ICl :

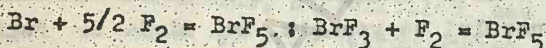


Ele se pot, însă, obține și prin sinteză din elemente, în cantități stoechiometrice, 1:1.

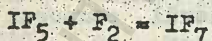
Compuşii de tip XY_3 (ClF_3, BrF_3) se obțin prin sinteză din elemente în prezența unui exces de fluor, la $300^\circ C$, urmată de separarea trihalogenurii de monohalogenură prin răcire. Triclorura de iod se obține și prin reducerea pentaoxidului de iod cu HCl :



Derivații pentahalogenați (BrF_5, IF_5) se obțin prin reacția dintre vaporii de brom, diluați cu azot, cu un exces de F_2 , într-un vas de cupru, la $200^\circ C$, sau prin fluorurarea trihalogenurilor:



Heptafluorura de iod, IF_7 se obține prin fluorurarea pentafluorurii de iod, într-un tub de platină încălzit la $300^\circ C$



Sub acțiunea iodului elementar, echilibrul de mai sus este deplasat în sensul reacției inverse.

Proprietăți. Derivații inferiori cu fluor se găsesc în stare gazoasă, cei cu numere de coordinare mijlocii - și în special cei ce conțin Cl și Br sînt substanțe lichide. Derivații cu iod se pot găsi și în stare solidă.

Deși acești compuşii sînt foarte volatili și nestabili, ei nu explodează. În stare lichidă - cu unele excepții, nu conduc curentul electric. Culoarea lor variază în funcție de natura halogenilor dar se intensifică în ordinea $F < Cl < Br < I$.

Cel mai stabil compus este ICl .

Compuşii interhalogen sînt mai reactivi decît halogenii liberi, deoarece entalpia legăturii $X - Y$ este mai mică decît cea pentru $X-X$ sau $Y - Y$. Principala lor proprietate chimică se referă la tendința de

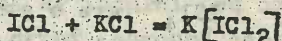
a hidroliza :

$X^+ + Y^- + H_2O \rightleftharpoons HXO + HY$, cu condiția ca X să fie elementul mai electronegativ.

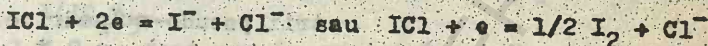
Monoclorura de iod, ICl , în stare lichidă, cu $\mu = 0,55$ D și 8 % caracter ionic al legăturii $I-Cl$, conduce curentul electric în stare topită. Conductivitatea slabă a lichidului se explică printr-o ionizare limitată a compusului :



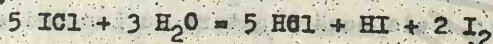
Este un dizolvant ionizant ; în ICl topită, clorura de potasiu este complet ionizată datorită formării ionului ICl_2^- :



Datorită polarității pozitive a iodului, ICl funcționează ca oxidant :

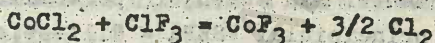


De exemplu, în reacția cu apa, are loc reducerea iodului la iod elementar :

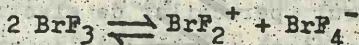


Este utilizată ca agent de iodurare și de clorurare.

Derivații trihalogenați, XY_3 , prezintă caracter oxidant mai puternic decât XY ; acesta crește în ordinea : $I < Br < Cl$. De exemplu, ClF_3 oxidează $Co(II)$ la $Co(III)$:



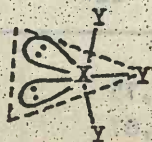
Compusul BrF_3 constituie un bun dizolvant pentru o serie de derivați nemetalici și metalici, datorită autoionizării :



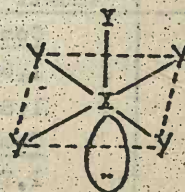
Heptafluorura de iod, cu caracter puternic oxidant, este redusă de iod la IF_5 .

Compușii interhalogeni implică molecule covalente ce conțin legături σ (la care participă începând cu clorul, și orbitalele d) și unul sau mai multe orbitale de nelegătură (perechi de electroni neparticipanți) ale căror structuri și geometrii sînt redată mai jos :

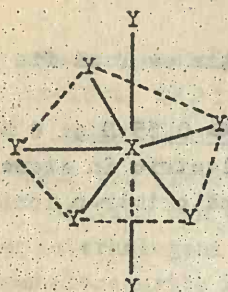
$X - Y$
(XY , liniară)



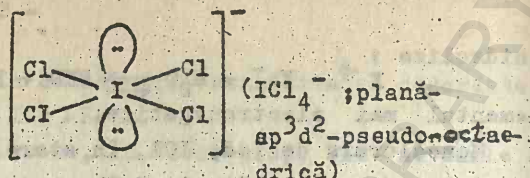
(XY_3 - în formă de T
hibridizare sp^3d , cores-
punzătoare moleculelor
cu 2 OM de nelegătură)



(XY_5 - piramidă lă,
 sp^3d^2 - pseudooctaedrică)



(XY_7 - bipiremidă pentagonală, sp^3d^3 sau sp^3d^2f , corespunzătoare moleculelor fără OM de nelegătură)



În mod asemănător, se pot discuta configurațiile geometrice ale altor specii interhalogeni, inclusiv cele de tip anionic sau cationic. Astfel, anionul ICl_4^- are o structură plană, cu atomul de iod hibridizat sp^3d^2 corepunzător unei geometrii pseudo-octaedrice. Pe de altă parte, cationul ICl_2^+ este angular, cel de tip BrF_2^+ -salb deformat; anionul IF_6^- este octaedric, cel ICl_2^- liniar. În schimb, în anionul $[IClBr]^-$, pseudoliniar, cele două legături au lungimi și tării diferite.

Modificările lungimilor de legătură $X-Y$ cât și a unghiurilor dintre legături față de valorile teoretice valabile pentru configurațiile ideale, se datorează valorilor diferite ale electronegativității halogenilor cât și prezenței sau absenței perechilor de electroni neparticipanți (conform principiului VSEPR - Gillespie). Aceste modificări se discută în raport cu cele observate în compuşii cu formulele generale AB_nE_m , în care A și B sînt doi atomi diferiți (în cazul nostru X și Y) iar m = numărul perechilor de electroni neparticipanți. În tabelul 7.8. se prezintă unele date cu privire la aceste modificări.

Tab.7.8. Date privind lungimile de legătură ecuatoriale și axiale din moleculele unor compuşii interhalogeni

Compusul	Lungimea legăturii ecuatoriale $r_{\text{ecuat.}} (\text{\AA})$	Lungimea legăturii axiale $(r_{\text{ax.}}, \text{\AA})$	Unghiul de legătură axial-ecuatorial ($^\circ$)
<u>Compuşii XY_5 (AB_5E)</u>			
BrF_5	1,68	1,75	84
IF_5	1,84	1,87	83,5
<u>Compuşii XY_3 (AB_3E_2)</u>			
ClF_3	1,70	1,60	87,5
BrF_3	1,08	1,18	86,2

7.9. Combinații ale halogenilor sub formă de cationi

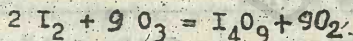
Existența cationilor X^+ este condiționată de medii puternic polare și acide. Aceasta, deoarece formarea lor corespunde unor procese puternic endoterme iar speciile obținute se comportă drept electrofili puternici. De aceea, astfel de cationi apar într-o serie de compuși care favorizează puternica polarizare a atomului de halogen fenomenul este specific, în mod deosebit, iodului. Astfel, s-au pus în evidență specii cationice de tipul: I_2^+ , I_3^+ , I^+ , I_3^{3+} , apoi specii mixte cationice (ClF_2^+ , IF_2^+ , ICl_2^+) cît și specii oxocationice de tipul IO^+ (iodil), IO_2^+ (periodil) etc.

Cei doi oxizi ai iodului cu caracter salin I_2O_4 și I_4O_9 sînt formulați adesea drept compuși care conțin astfel de specii și anume: I_2O_4 - un iodat de iodil $IO \cdot IO_3$ iar I_4O_9 - un iodalt de iod trivalent, $I(IO_3)_3$.

Oxidul I_2O_4 a fost pus în evidență prin oxidarea iodului cu acid nitric concentrat:



celălalt oxid, I_4O_9 se formează prin oxidarea iodului dizolvat în cloroform cu ozon:



Compoziția acestuia din urmă a fost dovedită prin studiul procesului de hidroliză:



De asemenea, s-au mai obținut unii compuși cu I^{3+} sub formă de săruri, ca de exemplu: IPO_4 , $I(NO_3)_3$, $I(ClO_4)_3$, $I(CH_3COO)_3$, $I_2(SO_4)_3$. Toți acești compuși de I^{3+} prezintă caracter puternic oxidant.

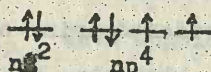
8. Nemetale din grupa a VI-A. Oxigen, sulf, selen, telur

Elementele din grupa a VI-A constituie o grupă mai puțin omogenă decât halogenii ; oxigenul și sulfurul sunt nemetale tipice, selenul și telurul prezintă proprietăți semimetalice în timp ce poloniul - radioactiv, este un metal.

Elementele ca atare prezintă o importanță deosebită atât pentru regnul animal cât și pentru cel vegetal.

8.1. Caractere generale

Fiind situate în grupa a VI-A, atomii acestor elemente se caracterizează prin configurația electronică periferică de tip ns^2np^4 . În stare fundamentală 2 electroni se află pe orbitalul S iar ceilalți 4 pe orbitalele p (dintre care unul ocupat cu o pereche de electroni iar ceilalți doi cu câte un singur electron :



Principalele proprietăți fizice și parametri atomici de bază sunt prezentate în tabelul 8.1.

Tab.8.1. Proprietăți fizice și parametri atomici ai elementelor din grupa a VI-A

Proprietate (parametru)	Oxigen	Sulf	Selen	Telur
Simbol	O	S	Se	Te
Masă atomică	15,999	32,064	78,96	127
Configurație electronică	/He/ $2s^2 2p^4$	/Ne/ $3s^2 3p^4$	/Ar/ $3d^{10} 4s^2 4p^4$	/Kr/ $4d^{10} 5s^2 5p^4$
Raza covalentă (Å)	0,73	1,04	1,17	1,37
Raza ionică (Å)	1,40	1,84	1,98	2,21
Electronegativitate	3,50,	2,44	2,48	2,01
Afinitate pentru electron (kJ/mol, pentru E^{2-})	-700	-300	-406	-
Potențial de ionizare (ordin I, kJ/mol)	1314	1000	941	869
Entalpie de disociere (E_2 , kJ/mol)	496	-	305,38	226
Stare de agregare	gaz	solid	solid	solid
Atomicitatea moleculei	O_2	S_8	Se_8	Te
Densitate, g·cm ⁻³	1,14	2,06(α)	4,82	6,25
Punct de topire (°C)	-218,9	119	217	450
Punct de fierbere (°C)	-182,9	444,6	684,8	1390

Tab.8.1.Continuuare

Proprietate	Oxigen	Sulf	Selen	Telur
Tipuri de legături chimice pe care le formează	$\sigma + \pi_{p-p}$	$\sigma + \pi_{pd}$	$\sigma + \pi_{pd}$	σ
Numărul maxim de covalențe lente	2(3,4)	6	6	6(8)
Stări de oxidare	-I, -II, 0, (+II)	-I, -II, 0 (+I)(+II) +III, +IV, (+V), +VI	-II, 0, +IV, +IV, +VI	-II, 0, +II, +IV, +VI
Potențial redox, V, $E + 2e = E^{2-}$	+0,401	-0,48	-0,90	-1,14
Susceptibilitate magnetică, $\chi \cdot 10^{-6}$ cgs(E_2)	130(lichid)	-0,49(S_8)	-0,32	-0,46

Și în cadrul acestei grupe, principalele proprietăți ale elementelor variază în funcție de numărul atomic Z.

Astfel, afinitatea pentru electroni este puternic negativă la atomul de oxigen, pentru ca apoi aceasta să descrească repede cu valoarea lui Z; ea devine moderat negativă la celelalte elemente. Aceasta semnifică faptul că ionul O^{2-} se formează relativ ușor în compusi solizi, fiind energia de rețea compensează energetic procesul de ionizare. Potențialul de ionizare scade în grupă de la oxigen la Te (Po) în acord cu tendința pronunțată a ultimului element (metalic) de a forma cationi divalenți.

Oxigenul are valoarea cea mai ridicată a electronegativității (3,50), aceasta fiind depășită numai de către fluor. Odată cu creșterea numărului atomic, aceasta scade simțitor, evidențiind scăderea caracterului nemetalic. Deja la sulf, electronegativitatea este relativ mică în comparație cu cea a oxigenului, fapt ce explică, alături de polarizabilitatea mai mare a ionului S^{2-} , de ce oxizii sînt compusi ionici tipici în raport cu sulfurile. Aceeași mare polarizabilitate a ionului S^{2-} ată la baza tendinței pronunțate a sulfului de a forma legături stabile (compusi stabili) cu el însuși.

Variația potențialului standard de electrod, pentru cuplurile E/E^{2-} urmează de regulă scăderea accentuată a caracterului oxidant al nemetalelor odată cu creșterea lui Z.

Elementele grupei a VI-A formează atât compusi covalenți cît și compusi ionici.

Tendința de a forma legături covalente se regăsește și în capacitățile lor de a forma lanțuri de atomi ai aceluiași element, evidențiată în mod special în cazul sulfurii. Astfel, lanțurile $-O-O-$ se realizează în peroxizi și peroxo-acizi; numărul maxim de atomi de oxigen nu depășește cifra 3. În cazul sulfurii, capacitatea de a forma asemenea structuri este mult mai pronunțată astfel că lanțurile $...S-S...$ apar în molecula octa-atomică S_8 , în acizii politionici etc. În cazul selenului și telurului, aceleași lanțuri sînt mult mai scurte; atomii lor pot mai curînd substitui atomul central de sulf dintr-un anion (de exemplu de tip politionat).

În condiții normale, sulfurul apare sub formă de molecule octa-atomice, S_8 , oxigenul - molecule diatomice, iar Se și Te conțin lanțuri în spirală de atomi. În stare de vapori (S la $800^\circ C$, Se - $900^\circ C$ și Te la $1400^\circ C$), elementele se găsesc sub formă de molecule diatomice E_2 . Energia de legătură ΔH_{E-E} descrește de la oxigen la telur indicînd o micșorare a stabilității moleculelor diatomice odată cu creșterea lui Z .

În privința dimensiunilor atomice și ionice se constată că razele ionice E^{2-} prezintă o variație regulată cu Z , în grupă. Estimarea razelor ionice pentru speciile E^{4+} conduce la valori extrem de mici pentru oxigen dar și pentru sulf, ceea ce demonstrează imposibilitatea acestor elemente de a forma ioni cu 4 sarcini pozitive. În cazul telurului, acest fenomen devine mult mai probabil, datorită volumului său atomic mult mai mare.

Cu excepția oxigenului, celelalte elemente prezintă o mare varietate de stări de oxidare pe care le manifestă în compuși cu caracter ionic și covalent. La oxigen, se realizează frecvent starea de oxidare $-II$. Alături de aceasta, se mai pot realiza, formal, și stări de oxidare inferioare sau superioare, ca de exemplu $-I$ în H_2O_2 și $+II$ în OF_2 . Aceasta, pentru că regula octetului nu se aplică cu rigurozitate decît la oxigen (care nu prezintă orbitali atomici liberi în stratul de valență). Celelalte elemente prezintă stări de oxidare cuprinse în domeniul $-II....+VI$. Stabilitatea stării de oxidare maxime scade odată cu creșterea lui Z , consecință a tendinței electronilor din orbitalul s de a se transforma într-o pereche inertă.

Elementele grupei a VI-A formează numeroși compuși covalenți. Natura lor este determinată de către structurile orbitale ale atomilor lor. Astfel, oxigenul cu stratul de valență $n=2$, nu posedă orbitale atomice de tip d . În consecință, el nu poate atinge o stare de hibridizare superioară celei tetraedrice - ca în structura acetatului bazic - beriliu sau, la limită, ca în cazul tetracoordinării în apa în stare

solidă. Aşa dar, oxigenul diferă de celelalte elemente din grupă prin capacitatea sa de a forma legături π_p . Astfel de legături se întâlnesc în structura orbitală a moleculei de O_2 , a moleculelor de oxizi de azot cît şi într-o serie de anioni şi oxo-acizilor.

La celelalte elemente, S, Se, Te, cu atomii cu stratul de valenţă cu $n=3,4,5$, există şi orbitali d vacanţi. De aceea, la acestea, au loc decuplări şi promovări de electroni pe orbitalii d, hibridizări etc. astfel că starea lor de oxidare poate lua valori superioare, pozitive, pînă la +VI. Ca şi oxigenul, sulfurul formează legături π_p în compuşii cum sînt CS_2 , COS , CS_3^{2-} . La fel se comportă, probabil, şi Se şi Te în compuşii cu carbonul. Dacă însă regula sugerată conform căreia numai elementele din perioada a 2-a exercită legături π_p , atunci legăturile π din aceşti compuşii ai S, Se şi Te cu carbonul trebuie să fie legături π_d . Evident că tendinţa Se şi în mod deosebit a Te de a forma legături multiple (π_d) scade odată cu creşterea volumului atomic. În adevăr, telurul formează mai curînd legături σ depăşind, datorită implicării şi a orbitalilor d, numărul maxim de coordinaţie (covalenţe) 4 sau 6.

La baza formării compuşilor S, Se şi Te cu un număr mai mare de covalenţe, stau fenomenele de promovări, decuplări şi hibridizări care pot avea loc în cursul proceselor chimice. De exemplu, în cazul sulfurului, se pot forma hibridi sp , sp^2 , sp^3 , sp^3d şi sp^3d^2 prin mecanisme sugerate de reprezentările din figura 8.1.

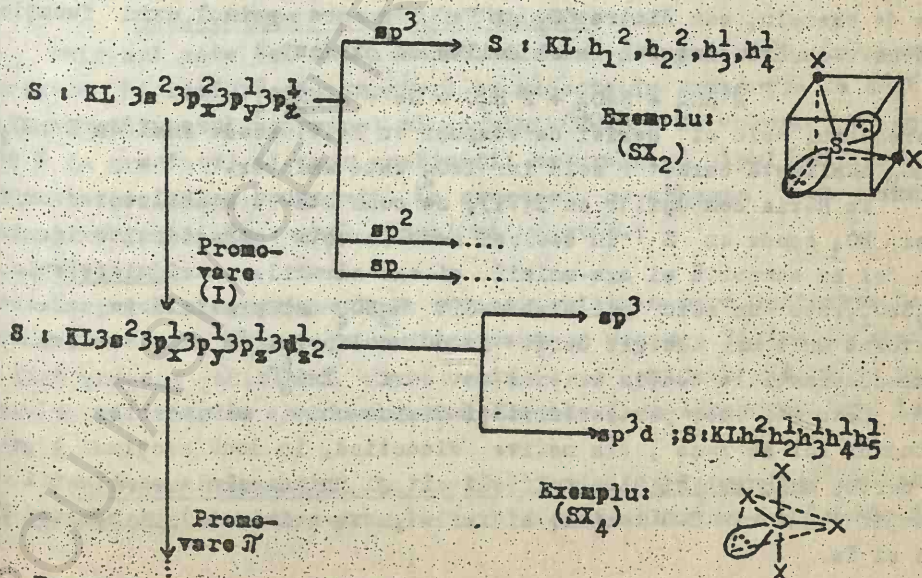


Fig. 8.1.

Sulfurul poate forma 6 legături σ corespunzătoare hibridizării octaedrice, sp^3d^2 (SF_6)

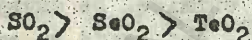
În acest sens, oxigenul se comportă diferit ; el nu poate realiza decât hibrizi sp , sp^2 și sp^3 . Cele trei elemente, S, Se și Te formează o subgrupă mai omogenă în cadrul căreia proprietățile se modifică gradat cu creșterea lui Z.

Stările de oxidare negative, -I și -II, se manifestă în compuşii cu hidrogenul și cu metalele, în timp ce stările de oxidare pozitive în compuşii cu elemente mai electronegative decât cele din grupa a VI-A. Astfel, stabilitatea hidrurilor de tip H_2E scade cu creșterea lui Z, în timp ce caracterul acid al acestora crește în funcție de variația aceluiași parametru :

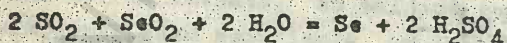
Stabilitate termică : $H_2O > H_2S > H_2Se > H_2Te$;

Caracter acid : $H_2O < H_2S < H_2Se < H_2Te$

În privința compuşilor oxigenați, oxizi, oxo-acizi și oxo-săruri se pot face, de asemenea, unele considerații în baza corelației dintre starea de oxidare și proprietățile acido-bazice și redox ale acestora. În starea de oxidare +IV, elementele formează oxizii EO_2 , oxo-acizii H_2EO_3 și oxo-sărurile $M_2^I EO_3$ (cu excepția telurului). Într-o altă stare de oxidare maxime scade odată cu creșterea lui Z, urmează că și caracterul reducător al acestor compuşii scade cu Z :



Această variație a proprietăților redox explică o serie de reacții, ca de exemplu, cea dintre SO_2 și SeO_2 în care primul oxid funcționează ca reducător iar cel de al doilea ca oxidant :



Caracterul acid al seriei de compuşii cu E(IV) scade însă cu Z ; SO_2 și SeO_2 manifestă caracter acid iar TeO_2 este amfoter.

În seria compuşilor cu E(VI), se constată că stabilitatea oxizilor EO_3 scade cu Z ; în același sens, crește caracterul oxidant. La fel se comportă și oxo-acizii și oxo-sărurile : acidul selenic, H_2SeO_4 , este un acid mai slab decât H_2SO_4 dar prezintă un caracter oxidant mult mai energic decât acidul sulfuric. În cazul telurului, oxo-combinațiile conțin anionul octaedric TeO_6^{6-} .

Datorită unor particularități fizico-chimice ale acestor elemente studiul lor se face, din motive didactice, în două secțiuni : pe de o parte, oxigenul și alotropii săi cât și principalele combinații care conțin legături E-O (oxizi, hidroxizi, oxo-acizi etc) și subgrupa S, Se și Te.

8.2.Oxigenul. Combinațiile oxigenului

Oxigenul, elementul cel mai răspândit în scoarța terestră, joacă un rol deosebit de important atât în chimie cât și în desfășurarea proceselor vitale. Cu mult înainte de descoperirea oxigenului, s-a constatat că aerul este indispensabil vieții. Ceva mai târziu s-a arătat, însă, că numai un component al aerului întreține arderea (viața).

În istoria chimiei, oxigenul ca element și specie chimică, a fost întrevăzut încă din evul mediu. Astfel, într-o lucrare din 1886, C. W. Druckworth semnalează faptul că chinezii cunoșteau deja oxigenul drept un element constitutiv al aerului și focului. În Europa, Leonardo da Vinci (1452-1518) este primul care recunoaște faptul că aerul nu este o substanță simplă (element) deoarece în timpul respirației și al combustiei el nu se consumă în întregime.

Meritul descoperirii oxigenului revine lui J. Priestley (1733-1804), dar este probabil că, independent de el, același lucru îl făcuse Scheele în Suedia, care însă și-a publicat memoriile după Priestley. La 1 august 1774, Priestley obține oxigen prin acțiunea radiațiilor solare focalizate asupra oxidului roșu de mercur obținut prin arderea metalului în aer. El numește gazul obținut "aer deflogisticat". A. L. Lavoisier, refăcând cu grijă experiențele înaintașilor săi, ajunge la concluzia că aerul nu este un gaz simplu, ci oxigenul-care se obține prin încălzirea oxidului roșu de mercur și că el formează unul din "principiile aerului". Recunoscând faptul că un mare număr de acizi conține oxigen, Lavoisier gândește că prezența sa este absolut necesară funcției acide și îi dă numele de "oxigen" (generator de acizi).

8.2.1.Stare naturală. Obținere.

Oxigenul este cel mai abundent element de pe Pământ. În scoarța terestră, hidrosferă și atmosferă se găsește în proporție de 46,6 %. Este constituentul principal al aerului (20,9 % în volum), al apei (89 % în greutate), al unor combinații naturale de tipul oxizilor și sărurilor acizilor oxigenați. De asemenea, se găsește, sub formă de compusi organici, în regnul animal și vegetal.

Obținere

În principiu, oxigenul se obține printr-o mare varietate de metode care se pot baza pe realizarea unor procese fizice de separare, a unor procese chimice și electrochimice de oxidare cât și de natură biochimică. Acestea se realizează la scară de laborator sau industrială.

Obținerea oxigenului, în cantități mici în laborator se bazează pe proprietățile fizice și chimice ale oxigenului ce se găsește fie în

stare liberă (în aer) fie sub formă combinată. Dintre acestea, cele mai importante sînt :

A. Metode fizice:

a. Extracția selectivă a oxigenului ,utilizînd solvenți adecvați .

b. Adsorbția oxigenului pe cărbune de lemn ;

c. Difuzia oxigenului prin diferite materiale ;

B. Metode chimice :

d. reacția unor nemetale cu apa ;

e. descompunerea termică a unor combinații oxigenate ale nemetalelor și metalelor ;

f. reacții chimice ale unor combinații oxigenate care implică oxidarea $O(-I)$ sau $O(→II)$ la oxigen molecular ;

g. fotosinteza.

a. Oxigenul și azotul prezintă solubilități diferite în solvenți; astfel , aerul dizolvat în apă conține 33 % O_2 și numai 67 % N_2 (ultimul procent fiind raportat la cantitatea de N_2 din aer). Dacă gazul extras din lichid (apă), prin acțiunea vidului, este din nou trecut prin apă, amestecul dizolvat conține din ce în ce mai mult oxigen și, la capătul a 8 asemenea cicluri absorbție-desorbție, se poate obține un amestec final ce conține pînă la 97 % oxigen. Utilizînd glicerina drept lichid absorbant, la capătul a 3 extracții succesive, se obține un amestec ce conține 75 % O_2 .

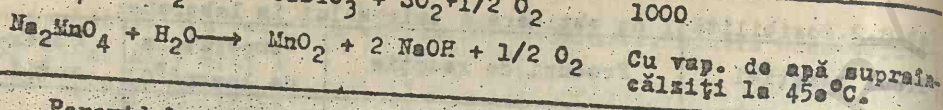
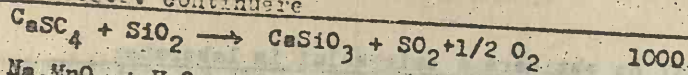
b. Cărbunele de lemn absoarbe din aer un amestec ce conține mai mult oxigen decît azot : 100 volume de cărbune fixează 925 volume de oxigen și numai 705 volume azot. Prin stropirea cărbunelui cu apă, se degajă 350 volume O_2 și 650 volume N_2 . În vid, cărbunele umed astfel prelăcrat degajă 575 volume O_2 și 45 volume azot. Prin realizarea ciclului absorbție-desorbție asupra acestui amestec, se poate obține oxigen suficient de pur.

c. Oxigenul poate fi obținut și prin trecerea aerului printr-o serie de materiale absorbante- poroase, cînd viteza de difuziune a O_2 este mult mai mare decît cea a azotului. Prin vidarea zonei exterioare suprafeței de difuzie și aspirarea amestecului gazos, se poate ajunge pînă la 95 % oxigen molecular.

d, e, f. Aceste variante se referă la metodele chimice de obținere a oxigenului ce se realizează fie prin reacții de descompunere a unor compuși oxigenați fie prin reacții ale acestora cu agenți chimici oxidanți, convenabil alegeți. În tabelul 8.2. se prezintă , schematic, o serie de astfel de posibilități de obținere a oxigenului.

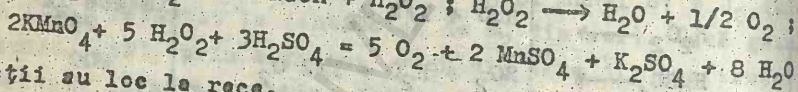
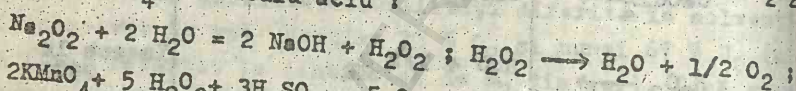
Tab.8.2.Possibilități de obținere a oxigenului în laborator

Tipul reacției	Produsii de reacție	Temperatura de lucru(°C)	Observații
I.Reacții de descompunere :			
$\text{HgO} \longrightarrow$	$\text{Hg} + 1/2 \text{O}_2$	480	Principiul exp-ului Lavoisier
$\text{Ag}_2\text{O} \longrightarrow$	$2 \text{Ag} + 1/2 \text{O}_2$	180	
$\text{BaO}_2 \longrightarrow$	$\text{BaO} + 1/2 \text{O}_2$	900	Procedeu Brin
$\text{CuO} \longrightarrow$	$1/2 \text{Cu}_2\text{O} + 1/2 \text{O}_2$	800	
$\text{MnO}_2 \longrightarrow$	$1/2 (\text{Mn}_2\text{O}_3 + 1/4 \text{O}_2)$ $\quad \quad \quad \downarrow$ $\quad \quad \quad \text{Mn}_3\text{O}_4$	300 950	
$\text{PbO}_2 \longrightarrow$	$\text{PbO} + 1/2 \text{O}_2$	340-590	
$\text{CaOCl}_2 \longrightarrow$	$\text{CaCl}_2 + 1/2 \text{O}_2$	100	Catalizată de oxizi de Fe, Co, Ni.
$\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow$	$\text{H}_2\text{O} + 1/2 \text{O}_2$	începe la 25°C	
$\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow$	$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 1/2 \text{O}_2$	800	
$\text{HNO}_3 \longrightarrow$	$1/2 (2\text{NO}_2 + 1/2 \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O})$	400	
$\text{KClO}_3 \longrightarrow$	$\text{KCl} + 3/2 \text{O}_2$	250	Catalizată de MnO_2
$\text{KClO}_4 \longrightarrow$	$\text{KCl} + 2 \text{O}_2$	300	
$\text{KMnO}_4 \longrightarrow$	$1/2 (\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{O}_2)$	500	
$\text{KNO}_3 \longrightarrow$	$\text{KNO}_2 + 1/2 \text{O}_2$	700	
II.Reacții de oxidare realizate prin acțiunea apei sau a unor acizi tari asupra unor combinații oxigenate :			
$\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow$	$2 \text{NaOH} + 1/2 \text{O}_2$	la rece	exilit pentru obținerea unui curent constant de O_2
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 4\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow$	$\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 4\text{H}_2\text{O} + 3/2 \text{O}_2$		
$\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow$	$\text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + 1/2 \text{O}_2$		
$\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow$	$\text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + 1/2 \text{O}_2$		
III.Acțiunea clorului uscat asupra unor oxizi metalici ca :BaO,CaO, CdO,PbO,NiO etc (reacții de oxidare chimică) :			
$2 \text{MO} + 2 \text{Cl}_2 \longrightarrow$	$2 \text{MCl}_2 + \text{O}_2$	800	
IV.Alte reacții de oxidare :			
$2 \text{NaNO}_3 + \text{ZnO} \longrightarrow$	$\text{Zn}(\text{ONa})_2 + \text{N}_2 + 5/2 \text{O}_2$	800	



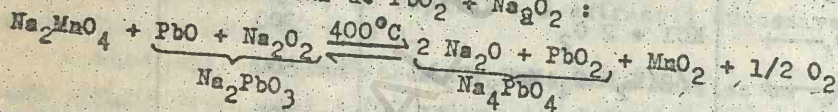
Peroxidul de bariu, BaO_2 , a constituit punctul de plecare în elaborarea primului procedeu industrial de obținere a oxigenului de către frații Brin în 181. Baussignault a remarcat pentru prima dată că oxidul de bariu, BaO , fixează oxigen prin încălzire la 500°C formând BaO_2 , care, prin încălzire ulterioară la peste 700°C , eliberează oxigen. Acest "acumulator" de oxigen poate servi un timp îndelungat pentru stocarea oxigenului cu condiția ca oxizii metalici să nu se carbonatizeze.

Alături de descompunerea termică a cloratului de potasiu, catalizată de oxizi ca MnO_2 , Fe_2O_3 sau CuO , reține atenția oxidarea $\text{O}(-\text{I})$ din peroxidul de sodiu sau din H_2O_2 la simplă tratare cu apă (Na_2O_2) sau cu un oxidant (KMnO_4) în mediu acid :

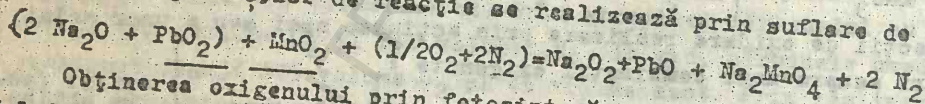


Cele două reacții au loc la rece.

Mult utilizată a fost și metoda Tessié du Molay, modificată de Kessner, care constă în descompunerea manganatului de sodiu, Na_2MnO_4 , sub acțiunea smestecului de $\text{PbO}_2 + \text{Na}_2\text{O}_2$:

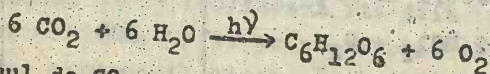


Regenerarea produsilor de reacție se realizează prin suflare de aer :



Obținerea oxigenului prin fotosinteză constă în asimilația dioxidului de carbon de către plantele verzi și eliberare de oxigen. Prin fotosinteză se înțelege procesul prin care, în organismele vii, biosinteza componentelor celulare are loc pe seama energiei luminii solare. Energia solară nu este numai sursa de energie cea mai apropiată pentru plantele verzi dar, în ultimă analiză, constituie sursa de energie pentru toate organismele heterotrofe.

Procesul de fotosinteză din plantele superioare este reprezentat prin ecuația generală :



Astfel, consumul de CO_2 generează oxigen molecular - element atât de necesar vieții.

La scară industrială, metodele de obținere a oxigenului se bazează pe extragerea sa din apă sau aer. În acest scop, se utilizează atât procedee fizice cât și chimice.

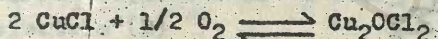
Mult utilizată este distilarea fracționată a aerului lichid, cî cele două elemente principale ale acestuia se separă pe baza diferenței temperaturilor de fierbere: $-182,9^{\circ}\text{C}$ -pentru O_2 și -196°C -pentru N_2 . În anul 1895, K.V.Linde a realizat pentru prima oară lichefierea aerului, în prealabil comprimat, folosind efectul Joule-Thompson, adică de- tenta fără lucru mecanic exterior. În 1900, G.Claude imaginează de- tenta cu lucru mecanic exterior pentru a provoca apoi lichefierea aerului sub presiune.

Distilarea fracționată a aerului lichid constă dintr-o succesiune de evaporări și condensări în cursul cărora cele două componente se separă unul de celălalt. Detalii asupra instalațiilor utilizate în acest scop se găsesc la cap.2.1 de la p.16.

Dintre procedeele chimice (oxidative) aplicate la scară industri- ală, se amintesc :

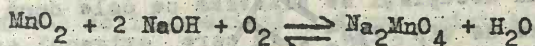
-metode cu HgO ;

-metoda cu CuCl , care la încălzire moderată dă cu O_2 din aer o oxiderură și care la încălzire mai puternică eliberează O_2 :



-metoda cu BaO_2 ;

-metoda cu dioxid de mangan, cu formare de Na_2MnO_4 și care, la încălzire mai puternică, eliberează O_2 :



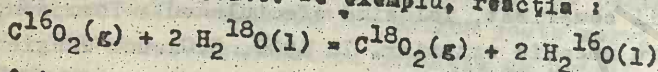
Alături de distilarea fracționată a aerului lichid, mari canti- tăți de oxigen se obțin prin oxidarea anodică (electroliză). În acest scop, se realizează electroliza unor soluții acidulate (soluție apoasă de H_2SO_4 , 10 %) sau soluții apoase de hidroxizi alcalini (NaOH , 30 %). În acest caz, oxigenul se descarcă la anod, iar la catod se obține hidrogen gazos. Mecanismele proceselor respective sînt prezen- tate și comentate la cap.2.4. de la p.20.

8.2.2. Proprietățile fizice ale oxigenului

Oxigenul natural este un amestec al celor 3 izotopi : ^{16}O , ^{17}O și ^{18}O . Abundența lor relativă este : 99,8 %, 0,04 % și respectiv 0,2%. La aceștia se mai adaugă încă 3 izotopi radioactivi cu masele atomice 14, 15 și 19. Separarea izotopilor se realizează prin distilare, sau prin difuzie termică sau de schimb. Astfel, prin distilarea continuă a apei normale timp de 120 ore într-o coloană de 8 m înălțime, H.G.Thod

(1944) a obținut 150 cm³ apă îmbogățită în H₂¹⁸O și în H₂¹⁷O, adică circa 6,5 ori mai mare decât cantitatea de apă H₂¹⁶O sau de 2,7 ori mai multă apă H₂¹⁷O decât apa inițială.

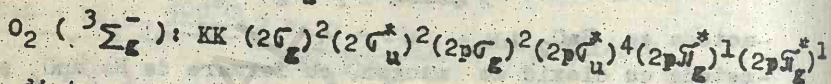
Prin difuzie termică, într-o baterie de coloane, se obține oxigen molecular ¹⁸O₂ care conține numai 1 % izotopi ¹⁷O și ¹⁸O. În anul 1951, s-a reușit îmbogățirea oxigenului molecular în izotop ¹⁸O prin reacții de schimb adecvate. De exemplu, reacția :



are loc într-o coloană umplută cu alicie de oțel și aluminiu la a căre parte superioară are loc reducerea CO₂ la CH₄ și formare de H₂O.

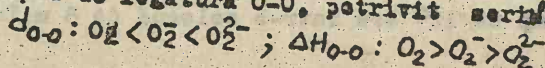
Fracționarea izotopică a oxigenului poate avea loc și în procesul respirației ființelor vii. În acest sens, se constată că organismele vii consumă ceva mai mult ¹⁶O decât ¹⁸O, astfel încât aerul respirabil sărăcește în ¹⁶O. În schimb, fotosinteza predece oxigen mai bogat în ¹⁶O decât aerul atmosferic. Compoziția izotopică constantă a aerului atmosferic se explică deci printr-o compensare (echilibru) între procesul de producere (fotosinteză) și cel de consum de oxigen.

În condiții normale, oxigenul formează molecule diatomice, O₂ (di-oxigen). În stare fundamentală, structura moleculară a oxigenului corespunde unei stări triplet, $^3\Sigma_g^-$:



cu distanța dintre cei doi atomi de oxigen $r_{O-O} = 1,208 \text{ \AA}$. În starea triplet, cei doi electroni necuplați se plasează pe cele două orbitale moleculare de antilegătură de tip $2p\pi_g^*$, în care oxigenul are ordinul de legătură O.L. = 2. În afara stării triplet, oxigenul mai poate exista și în două stări singlet, $^1\Delta_g$ și $^1\Sigma_g^+$, plasate la 22,53 respectiv 37,51 Kcal.mol⁻¹ peste energia stării triplet. Stările singlet sînt puțin stabile și corespund plasării celor doi electroni, câte unul pe fiecare orbital sau amîndoi ..., dar cu spin opus. Parametrul r_{O-O} pentru cel de al doilea singlet are valoarea 1,223 Å. Cel de al doilea singlet are o viață foarte scurtă (10⁻¹² sec) în soluție. Relaxarea rapidă către o viață mai lungă (10⁻³ - 10⁻⁶ sec) a primei stări excitate se realizează printr-o tranziție spin-permisă.

Pe baza acestei structuri electronice, acceptarea unui sau a doi electroni la molecula neutră conduce la formarea anionilor superoxid, O₂⁻ și respectiv peroxid, O₂²⁻, cu modificarea corespunzătoare a ordinului de legătură (1,5, respectiv 1). În mod normal se modifică și lungimea cit și entalpia de legătură O-O, potrivit seriei:



Energia de legătură $H_{O-C} = 117,96$ Kcal, iar viteza medie de deplasare a moleculelor este $\bar{u} = 387$ m.sec.⁻¹

Principalele proprietăți fizice ale oxigenului sînt prezentate în tab.8.3.

Tab.8.3. Proprietățile fizice ale oxigenului

Proprietatea fizică	Valoare
Lungimea legăturii O-O (Å)	1,208(triplet); 1,223(singlet)
Energia de disociere (Kcal)	118
Energia de ionizare (eV)	12
Densitatea oxigenului gazos(g.cm ⁻³)	$1,429 \cdot 10^{-3}$
Densitatea oxigenului lichid	1,27
Densitatea oxigenului solid	1,44
Temperatura de tranziție între stările alotropice	$\alpha \rightleftharpoons \beta : 23,88^\circ K; \beta \rightleftharpoons \gamma : 43,8^\circ K$
Temperatura de topire (°K)	54,39
Temperatura de fierbere(°K)	90,16
Entropia de vaporizare la 90,16°K	1630,0 cal.mol ⁻¹
Entropia standard S_{298}°	49,0 cal.mol ⁻¹ K ⁻¹
Indice de refracție (°C și 1 atm)	1,00053
Moment electric (D)	0,00
Conductivitate termică (°C, 1 atm)	$5840 \cdot 10^{-8}$ cal.sec ⁻¹ .cm ⁻²
Susceptibilitate magnetică	Paramagnetic, $\chi_M = 0,991$ T.grad

Oxigenul solid prezintă 3 forme cristaline: α , β și γ . Structura electronică a atomului este $1s^2 2s^2 2p^4$, iar starea sa fundamentală corespunde unui termen 3P . Afinitatea atomului de oxigen pentru electron este mică, iar electronegativitatea în scara Pauling este 3,5. Ca și atomul, molecula de oxigen are, de asemenea, o afinitate față de electron foarte mică (0,96 eV). Sub influența razelor X sau a descărcărilor electrice, oxigenul poate lua și forma speciei O_2^+ . Energia de ionizare de ordinul I pentru O_2 este de ordinul a 0,2 eV.

Spectrurile de absorbție ale oxigenului molecular gazos conțin o serie de benzi care se întind din I.R. pînă în U.V.-îndepărtat. În domeniul infraroșu, apare o bandă de absorbție cu $\bar{\nu}_{max} = 1556$ cm⁻¹ care dispare oînd se operează la presiuni scăzute. În domeniul vizibil, apar două benzi cu maxime situate la 7624 Å, respectiv 6880 Å.

Molecula diatomică O_2 conține doi electroni necuplați și prezintă astfel proprietăți paramagnetice ($\mu \approx 2$ M.B-P.

Oxigenul are o foarte mică solubilitate în apă. Ea crește odată cu adăugarea de electroliti sau în prezența solvenților organici. De asemenea, oxigenul se dizolvă într-o serie de metale sau compuși metalici în stare topită. Astfel, este cunoscut fenomenul de "recharge" când la solidificarea metalului, în care s-a dizolvat o anumită cantitate de oxigen, are loc deplasarea gazului absorbit.

8.2.3. Proprietăți chimice

Oxigenul - element situat în grupa a VI-A, perioada a 2-a, conține 6 electroni pe orbitalii de valență ($2s^2 2p^4$) și se remarcă printr-o valoare înaltă a electronegativității, $X_0 = 3,5$. Astfel, atomul de oxigen are o mare afinitate chimică, concretizată prin caracterul său puternic oxidant, pe care și-l manifestă față de o serie de elemente și substanțe compuse, organice și anorganice.

Stările de oxidare ale atomului de oxigen variază între -II, -I, 0 și +II (?). Starea de oxidare pozitivă este admisă, formal, numai în combinațiile oxigenului cu cel mai electronegativ element (F). Frecvent, oxigenul manifestă starea de oxidare -II (în oxizii normali, oxacizi și oxo-săruri); starea de oxidare -I se regăsește în peroxidul de hidrogen, H_2O_2 (apă oxigenată), peroxizi metalici, M_2O_2 sau în radicalul cu viață scurtă $HO\cdot$. În superoxizii metalici, MO_2 și în radicalul HO_2 (hidroperoxid), oxigenul are, formal, starea de oxidare -1/2 sau $O_2(-I)$.

Starea termodinamică standard a oxigenului este molecula diatomică, O_2 , formă sub care intervine, de regulă, într-o mare varietate de reacții chimice.

Oxigenul își manifestă caracterul său oxidant într-o serie de reacții cu reducători ca : metale, nemetale mai slab electronegative, combinații ale nemetalelor și metalelor în stări joase de oxidare (ce favorizează, în general, manifestarea caracterului reducător).

Altfel, cuvântul "oxigen" stă la originea fenomenului redox denumit, în general, oxidare, care la început a fost sinonim cu "fixarea oxigenului". Ulterior, acest termen a căpătat un sens mai larg. Astăzi, oxidarea se referă la orice proces de pierdere de electroni care conduce la "pozitivarea" (creșterea) stării de oxidare a elementului care suferă oxidarea.

Proprietățile chimice și electrochimice ale oxigenului se interpretează în funcție de natura și tăria cuplurilor redox, ox/red, ce pot fi realizate. Astfel, pentru cuplul redox O_2/H_2O , are loc reacția de formare, în mediu acid, a apei :



În acest caz, din relația $\Delta G^\circ = -nF\xi^\circ$, se obține $\xi^\circ = 1,2 \text{ V}$.

În mediu alcalin, vom avea procesul :

$4 \text{HO}^- = \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^-$, cu $\xi^\circ = +0,401 \text{ V}$,
iar în mediu neutru (apă pură) :

$2 \text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 4 \text{H}^+ (10^{-7} \text{M}) + 4 \text{e}^-$; $\xi^\circ = +0,815 \text{ V}$.

Pentru alte cupluri posibile, vom avea următoarele reacții :

$\text{O}/\text{H}_2\text{O}$; $\text{H}_2\text{O} = \text{O}(\text{g}) + 2 \text{H}^+ + 2\text{e}^-$; în mediu acid : $\xi^\circ = 2,42 \text{ V}$;

$2 \text{HO}^- = \text{O}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$; în mediu bazic : $\xi^\circ = 1,59 \text{ V}$;

$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$; $\text{H}_2\text{O}_2 = \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$; în mediu acid : $\xi^\circ = 0,682 \text{ V}$;

$\text{HO}^- + \text{HO}_2^- = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^-$; în mediu bazic : $\xi^\circ = 0,076 \text{ V}$;

$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$: $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$; în mediu acid : $\xi^\circ = +2,07 \text{ V}$;

$\text{O}_2 + 2\text{HO}^- = \text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$; în mediu bazic : $\xi^\circ = 1,24 \text{ V}$.

În general, oxidarea este discutată sub diferite aspecte: oxidare lentă, oxidare vie (distructivă, combustie). Dacă acțiunea oxidantă are caracter distructiv, fenomenul poartă numele de combustie, care poate fi lentă sau vie, în ultimul caz acesta are loc cu incandescentă și flacără. De exemplu, lemnul, cărbunii, benzinele suferă, în prezența oxigenului, procesul combustiei.

Oxigenul ca agent oxidant, se combină direct cu majoritatea elementelor cu excepția halogenilor, azotului, aurului, platinei și a altor metale platinice. Majoritatea elementelor ard, în oxigen, cu efect exoterm și cu flacără luminoasă, cu formarea oxizilor nemetalici și metalici.

Dintre nemetale, ard deosebit de ușor P-alb, S și C.

În oxigen, temperaturile de aprindere (inflamabilitate) sînt cu circa 50°C mai joase decît în aer. Fosforul alb, fosfinele și silanii se aprind spontan, la temperatura obișnuită, în oxigen (aer). Reacțiile conduc la oxizi :

$2 \text{P} + 5/2 \text{O}_2 = \text{P}_2\text{O}_5$; t.inf. 60°C ; $\Delta H = - 365,3 \text{ Kcal/mol}$;

$\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$; t.inf. $350-650^\circ\text{C}$; $\Delta H = -97,2 \text{ Kcal/mol}$

$\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2$; t.inf. $= 250^\circ\text{C}$; $\Delta H = - 69,3 \text{ Kcal/mol}$.

Dintre metale, cele din grupele I-A și a II-A (alcaline și alcaline-pămîntease) cît și altele relativ active, se combină cu O_2 , în condiții mai blînde sau energice cu formare de oxizi metalici :

$\text{Mg} + 1/2 \text{O}_2 = \text{MgO}$; $\Delta H = - 143,4 \text{ Kcal/mol}$;

$\text{Al} + 3/2 \text{O}_2 = \text{Al}_2\text{O}_3$; $\Delta H = - 392,6 \text{ Kcal/mol}$;

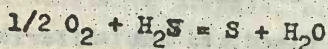
$3 \text{Fe} + 2\text{O}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4$; $\Delta H = - 270,8 \text{ Kcal/mol}$

Cînd oxidarea are loc la o temperatură mai înaltă, oxidul format are tendința de disociere (cazul Ag_2O ce se formează la 358°C numai sub o presiune de O_2 de 85 atm). În fel se comportă și HgO , care nu se formează sub 350°C și disociază peste 450°C . În alte cazuri, se formează peroxizi (Na_2O_2) sau superoxizi (KO_2).

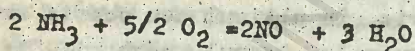
Reacția oxigenului cu reducători de tipul substanțelor compuse poate avea loc în diferite condiții. Astfel, oxigenul reacționează cu hidracizii halogenilor, cu eliberare de halogen :



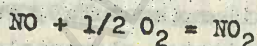
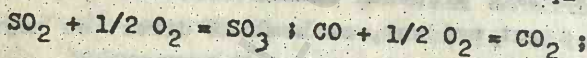
În cazul HCl , reacția are loc la cald și corespunde unui echilibru omogen în fază gazoasă; cu HBr și HI , reacția are loc în soluție apoasă, cu o viteză mică. La fel este oxidat și H_2S :



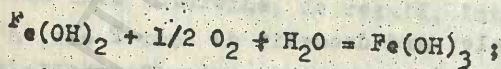
În schimb, amoniacul nu este oxidat de către oxigenul molecular decît la cald și în prezența unor catalizatori (Pt) :



Oxizii inferiori sau intermediari sînt oxidați la cei superiori :

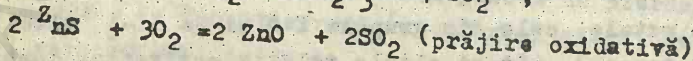
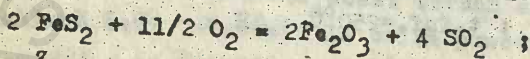


O serie de hidroxizi nestabili ai metalelor sînt oxidați la formele stabile (în soluție apoasă) :



În mod asemănător, oxigenul oxidează o serie de săruri metalice de V^{2+} , Cr^{2+} , Ti^{3+} , Hg_2^{2+} , Cu_2^{2+} etc.

Proprietățile oxidante ale oxigenului sînt utilizate în metalurgie în vederea trecerii sulfurilor metalice sub formă de oxizi metalici, ușor reductibili în procesul de elaborare a metalelor :



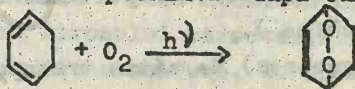
În general, reacțiile de oxidare sînt favorizate de existența unei suprafeți mari de contact ; așa se explică faptul că metalele sub formă de pulbere, se aprind chiar la temperatura ordinară (stare piroforică), în timp ce oxidarea metalelor în stare compactă nu începe decît la temperaturi de peste $400-500^\circ\text{C}$. O serie de oxidări lente ale substanțelor anorganice și organice nu au loc decît în prezența

catalizatorilor. De exemplu, oxidarea SO_2 la SO_3 sau a naftalinei la acid ftalic are loc în prezența V_2O_5 drept catalizator. În unele cazuri, însăși apa din mediul de reacție manifestă proprietăți catalitice. Aceasta, deoarece, s-a constatat că oxigenul perfect uscat oxidează substanțele cu o viteză mult mai mică decât cel umed.

Un rol deosebit îl joacă catalizatorii biologici sau enzimele care intervin într-o mare varietate de reacții de oxidare. Acești catalizatori se numesc, în general, oxidaze. De exemplu, lacaza produce ușor transformarea hidrochinonei în chinonă iar tirozinaza extrasă din suc de ciuperci prezintă o activitate catalitică puternică într-o serie de procese biochimice.

Lumina intervine frecvent în desfășurarea reacțiilor de oxidare. Reacțiile care pot avea loc și în absența luminii (dar cu viteză mică) poartă denumirea de oxidări foto-accelerate, în timp ce reacțiile care au loc numai în prezența luminii se numesc reacții de foto-oxidare. Oxidarea fotochimică este o reacție de oxidare care nu are loc decât în prezența cuantelor de lumină. Coeficientul de accelerare a reacției de către lumină poate atinge valori de ordinul de mărime 10^7 , deși randamentul cuantic este inferior unității. Viteza reacțiilor fotochimice este independentă de temperatură.

O reacție nu este strict fotochimică decât dacă produsul primar al fotoreacției se formează drept consecință imediată, directă și exclusivă, pe seama absorbției cuantei de energie iar produsii foto-oxidării posedă astfel de structuri sterice încât produsul primar să fie relativ stabil căși altfel transformarea sa în produs final nu necesită obligatoriu excitarea fotochimică. În acest sens, se notează că dienele îndeplinesc condițiile de mai sus, prin care oxidarea fotochimică se reprezintă după cum urmează :



Se pare că formarea unui endoperoxid, de forma celui de mai sus, este un indiciu al naturii strict fotochimice a oxidării.

Foto-oxidarea are loc numai în soluții diluate (10^{-2} - 10^{-3}M), solventul jucând un rol important.

Procesul de oxidare fotochimică prezintă implicații profunde atât în chimie cât și în biologie având în vedere faptul că oxigenul și lumina reprezintă doi factori importanți ai vieții.

5.2.4. Proprietăți fiziologice

Cu excepția unor organisme inferioare numite anaerobe, toate ființele vii au nevoie de oxigenul din aer, acest gaz constituind baza

funcției respirației. Așa cum a constatat și Lavoisier, respirația este o combustie lentă dar contrar ilustrului chimist, o astfel de combustie nu este localizată la nivelul plămînilor animalelor ; ea are loc în tot organismul viețuitoarelor.

În oxigen pur, respirația se produce mult mai intens, cu turgescența sistemului vascular la animalele superioare. Oxigenul comprimat este, pentru acestea din urmă, o adevărată otrăvă ; o vrabie moare imediat în oxigen la 3-4 atm. De altfel, la concentrații în oxigen mai mari de 80 % apare pneumonia.

Ansamblul tuturor fenomenelor vieții sînt dependente de reacțiile redox. Viața produce edificii chimice complexe (anabolism) apoi le degradează (catabolism). Omul, în particular, nu-și ia energia din combustia carbonului ci prin hidrogenarea substanțelor organice astfel că "prînzul" său se bazează numai pe hidrogen. În intimitatea materiei vii, au loc reacții de oxido-reducere care fac apel fie la dehidrogenări, fie la acceptare de electroni. De aici și importanța unor parametri fizico-chimici, printre care și concentrația în oxigen.

Transportul și stocarea oxigenului în țesuturi și sînge se realizează prin intermediul unor complecși naturali de tipul celor ce intră în structura proteinelor ca : hemoglobina, mioglobina, hemocianina, etc. Hemoproteinele sînt complecși de tip metal-proteine constituite dintr-un lanț polipeptidic (apoproteina sau globina) și o grupare prostetică pe care se găsesc grefate resturi hidrofobe. Metal-proteinele sînt de fapt niște macrocicluri derivați de la porfină (ciclu tetrapirolic nesubstituit) cu diferiți substituenți grefați pe ciclurile respective. Porfirinele funcționează ca baze Lewis formînd o serie de complecși metal-porfirinei. Proteinele cu fer constituie gruparea prostetică pentru proteinele transportoare de oxigen (hemoglobina) și depozitare (mioglobina).

Fixarea oxigenului (oxigenarea) de către transportorul natural trebuie să fie reversibilă pentru ca oxigenul absorbit să poată fi eliberat sub o formă nemodificată. Din acest motiv, cunoașterea mecanismului de fixare reversibilă a oxigenului prezintă o deosebită importanță pentru biochimie. Chimia poate veni în ajutorul biologiei prin crearea de modele - transportori sintetici, care să simuleze funcția celor naturali și să ajute astfel la o înțelegere mai profundă a fenomenelor respective.

Intrebuințărilor oxigenului

Oxigenul prezintă o importanță deosebită atât pentru chimie cât și pentru alte domenii (biologie, metalurgie, fizică etc). Astfel, el este utilizat la obținerea temperaturilor înalte (flacăra oxihidrică sau oxiacetilenică) pentru sudura metalelor. Un mare număr de reacții de bază din chimia anorganică și organică utilizează oxigen, sub diferite forme în elaborarea metalelor în procesele de prăjire, la obținerea principalilor acizi (acid sulfuric, acid nitric), în sinteza organică. De asemenea, oxigenul stă la baza desfășurării proceselor complexe din organismele vii cum sînt: fosforilarea oxidativă, integrarea glicolizei și a respirației, oxidarea acizilor grași, degradarea oxidativă a amino-acizilor, producerea bioluminescenței etc.

8.2.5. Alotropia oxigenului. Ozonul

Alotropia moleculară a oxigenului se referă la cele 3 forme și anume: O (oxigenul atomic), O_2 (oxigenul molecular, diatomic, sau dioxigenul) și O_3 (oxigenul triatomic sau ozonul). Alături de aceste forme, se mai admite existența dimerului $/O_2/2$, pe baza căruia se pot explica o serie de proprietăți ale oxigenului cum ar fi: creșterea birefringenței oxigenului lichid cu diluția în azot, caracteristicile spectrale ale oxigenului molecular în domeniul vizibil.

Oxigenul atomic se obține prin descărcări electrice obscure la presiuni mici (sub 1 mm Hg) în tuburi ce conțin oxigen molecular sau prin iradierea oxigenului cu cuante de lumină de lungime de undă sub 1900 Å. Viața atomilor de oxigen, în general scurtă, depinde de geometria tubului de descărcare, de presiunea oxigenului și de prezența sau absența unor impurități..

Forma triatomică a fost decelată spre sfîrșitul secolului al XVIII-lea pe baza mirosului caracteristic ce apare în timpul descărcărilor electrice din atmosferă. În 1840, Schönbein dovedește că este vorba de o specie chimică bine definită - un gaz pe care-l denumește după semnificația cuvîntului grecesc (ozein = a simți, a mirosi) ozon. El se formează și prin oxidarea fosforului în aer umed.

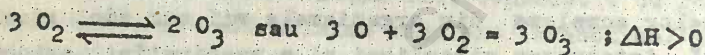
În atmosferă, concentrația maximă în ozon se situează la o altitudine de 20-50 Km. Grosimea medie a stratului de ozon, care variază între 3 mm și 10 mm, depinde, de asemenea, de altitudine: în apropierea ecuatorului și tropicelor ea este minimă și aproximativ constantă. La poli ea este maximă. Procentul de ozon în atmosferă este mai mare noaptea decît ziua, cu perturbații mai mari la răsăritul și apusul soarelui și în timpul iernii; maximul este atins

primăvara iar minimul toamna. Temperatura medie a ozonului atmosferic se situează în domeniul $-30...-40^{\circ}\text{C}$. O creștere a grosimii stratului de ozon cît și a temperaturii lui coincide cu sosirea aerului polar. Fenomenul invers este corelat cu apariția aerului tropical.

Formarea moleculei de ozon constituie un proces puternic endoterm. De aceea el se poate foarte ușor descompune cu formarea oxigenului molecular.

8.2.5.1. Metode de obținere a ozonului

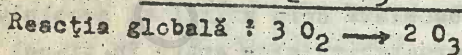
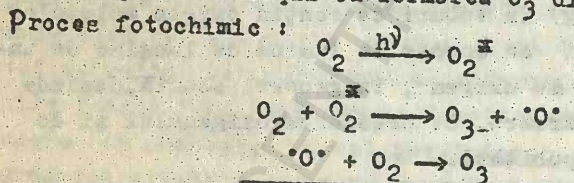
Ozonul se formează în toate procesele asociate cu eliberarea oxigenului atomic, care reacționează cu oxigenul molecular, pe baza echilibrului :



Reacția de formare a ozonului este puternic endotermă, $\Delta H = +34,2 \text{ Kcal mol}^{-1}$. Practic, se obține de regulă un "aer (oxigen) ozonizat". Studiul acestui echilibru arată că maximum de concentrație în ozon se obține la temperaturi de cca 3500°C .

Orice metodă de obținere a ozonului va trebui să utilizeze energii suficiente pentru ruperea legăturii O-O și formarea oxigenului atomic și deci și a ozonului, dar să și împiedice, printr-o răcire destul de avansată, descompunerea sa. Concret, aceste metode utilizează descărcările electrice, electroliza, acțiunea razelor catodice și a radiațiilor radioactive, a luminii etc. Cantități mici de ozon se formează și într-o serie de reacții chimice (metode chimice).

lanțul de reacții cu formarea O_3 din O_2 poate fi redat astfel:



cea mai comodă metodă de a obține ozon constă în descărcări electrice de oxigenului care au loc în aparate numite "ozonizatoare". Randamente mari se obțin cînd se folosesc descărcări electrice obscure (fără scînteii).

Astfel în ozonizatorul Berthelot, efluviile sînt produse la o tensiune de $5000...50.000 \text{ V}$, intensitatea de $0,5 \text{ A}$, la presiune $p=400 \text{ mm}$ și temperatură scăzută (-100°C). În aceste condiții, se obține un randament de 99% în ozon, ceea ce corespunde la obținerea a 300 g ozon per 1 KWh . La temperatură obișnuită, gazul conține cca 15% ozon.

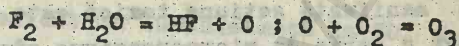
Electroliza unor soluții apoase de H_2SO_4 permite, de asemenea, obținerea de ozon. Ozonul se formează la anod, în condițiile în care densitatea acidului este de 1,085, temperatura de $-14^\circ C$, cu anod de platină. Se pot supune electrolizei și alți electroliți ca $HClO_4$, HF , HNO_3 , KOH etc. Rezultate relativ bune au fost obținute prin electroliza soluțiilor apoase de acid percloric, $HClO_4$ la $-58^\circ C$, dar cu randamente inferioare descărcărilor electrice.

Trecerea prin oxigen a unui fascicul de raze catodice (electroni) la o tensiune minimă de 6,3 V, are ca efect obținerea ozonului.

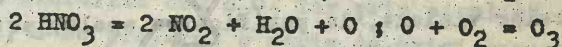
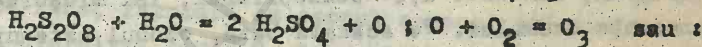
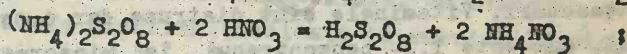
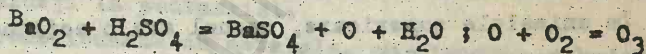
Dintre metodele chimice, s-a constatat că un mare număr de reacții exoterme conduc la formarea oxigenului ozonizat. Dintre acestea, notăm :

-oxidarea fosforului alb în aer umed, însoțit de fenomenul de luminiscentă ;

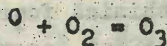
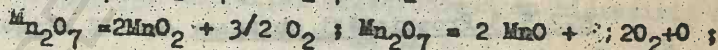
-reacția dintre F_2 și H_2O sau hidroxizi alcalini :



-deplasarea și descompunerea H_2O_2 de către H_2SO_4 (acțiunea scizilor asupra peroxizilor sau a peroxosărilor) :



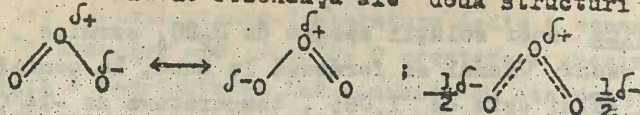
- alte reacții de oxidare a oxigenului la $O(O)$:



8.2.5.2. Proprietăți fizice și fiziologice

Ozonul pur prezintă culoarea albastru-intens, când este privit într-un strat gros de 1 m. În general, culoarea albastră este vizibilă cu condiția ca aerul să conțină cel puțin 10 % ozon. Temperatura sa de fierbere este t.f. $-112,3^\circ C$. Solubilitatea sa în apă este apreciabilă ; la $0^\circ C$, ea este de 20 mg/l iar la $28^\circ C$, de 1,5 mg/l. Ozonul lichid este un foarte bun dizolvanț pentru oxigenul gazos. În solvenți organici (CCl_4, CS_2), solubilitatea ozonului este mult mai mare. Este o substanță diamagnetică iar momentul electric este $\mu = 0,5$ D. Aceste date pledează pentru o structură aciclică, reprezenta-

tă printr-un hibrid de rezonanță ale două structuri limită :



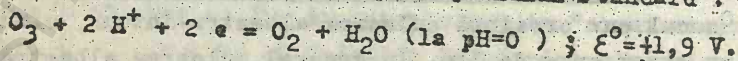
În structura reală a moleculei, unghiul OOO este de 122° iar distanța $d_{\text{O-O}} = 1,29 \text{ \AA}$, ceea ce indică că interacția O-O conține 50 % de legătură dublă.

Proprietățile fiziologice ale ozonului sînt corelate cu caracterul său puternic oxidant față de substanțele organice. Întrucît este capabil de a distruge organismele vii, el joacă un rol dublu, de toxic și de dezinfectant. El constituie un pericol pentru organism cînd conținutul său în aer crește accidental, fie în vecinătatea unor aparate electrice, fie prin aport din straturile superioare ale atmosferei. El poate fi răspunzător de "sensibilitatea" față de timp (vreme) manifestată de o serie de subiecți. "Imita inferioară de concentrație care manifestă acțiune toxică este de cca $1,8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{m}^3$ de aer. Dacă o serie de microorganisme sînt incapabile de a rezista la ozon, activitatea altor microorganisme aerobe crește cu conținutul în ozon.

La animalele superioare, ozonul are o acțiune nocivă asupra diferitelor țesuturi. Vitaminele sînt distruse, dar o serie de agenți cancerigeni, cum este 1,2- benzopirenul, își micșorează activitatea în prezența ozonului. Pe această bază, ozonul este utilizat la asanarea atmosferelor viciate, la purificarea apelor potabile, asanarea piscinelor, dezinfecția apelor reziduale, conservarea legumelor și alimentelor prin frig, decolorarea și spălarea fibrelor textile, animale și vegetale, decolorarea pastei de hîrtie, a cerurilor, amoniacului, zahărului etc.

8.2.5.3. Proprietăți chimice

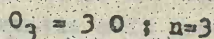
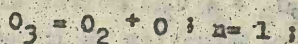
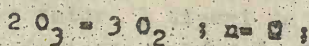
Ozonul este o specie chimică foarte reactivă, funcționînd ca oxidant puternic. El este mai energic oxidant decît Oxigenul molecular, așa cum rezultă din valoarea potențialului standard :



Capacitatea oxidantă a ozonului este depășită de fluor, perxenat, oxigen atomic, radicalii HO și de cîteva alte specii.

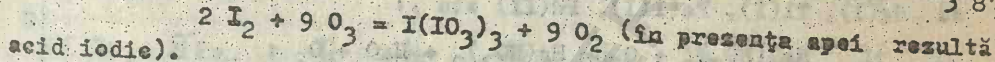
În condiții normale, el oxidează multe substanțe simple, de o reactivitate coborîtă, cum sînt Ag, Hg etc. "recvent, în astfel de reacții, rezultă O_2 , dar dacă și acesta poate reacționa în condițiile date, atunci toți atomii de oxigen din moleculă sînt implicați

în procesul redox. Mecanismul oxidării cu ozon se poate analiza pe baza următoarelor procese de descompunerea a moleculei sale :



în care n este coeficientul de utilizare a atomilor de oxigen din moleculă, în procesele redox.

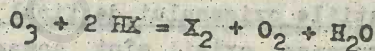
Astfel, ozonul reacționează cu nemetalele și metalele cu formarea unor compusi ai acestora în stări superioare de oxidare :



Sulfurul este oxidat cu luminiscentă la SO_2 sau la H_2SO_4 în prezența apei iar Se și Te - la dioxizi. Cu azotul reacționează numai sub acțiunea scinteiilor electrice, a radiațiilor UV sau la cald. Fosforul și arsenul sînt oxidați la pentaoxizi.

Ozonul umed reacționează cu metalele, cu excepția celor de tip platinice. Metalele alcaline dizolvate în amoniac lichid, ca și hidroxizii lor, la rece, formează cu ozonul compusi oxigenați de culoare roșie care prin hidroliză dau H_2O_2 iar prin piroliză dau oxigen. În această manieră, s-au preparat o serie de oxizi paramagnetici (ozonide) de tipul NaO_3 , KO_3 , CsO_3 . Oxidarea argintului conduce la o serie de oxizi superiori (Ag_2O , Ag_2O_2 , Ag_2O_3).

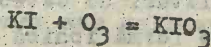
Ozonul își manifestă proprietățile oxidante și față de combinații cu caracter reducător. Astfel, el reacționează cu hidracizii halogenilor (cu excepția HF) cu formare de I_2 și O_2 :



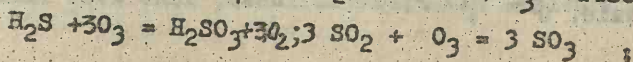
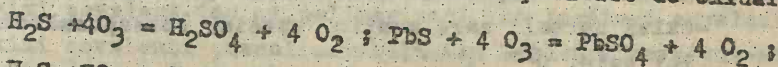
Deplasează iodul din ioduri metalice, în soluție apoasă :

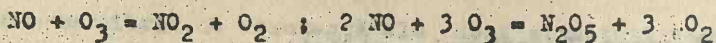


iar în soluție alcalină, oxidează KI la iodat :

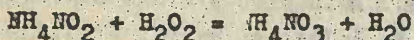
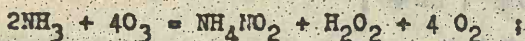


Compuşii inferiori ai sulfurului, azotului, fosforului etc. sînt oxidați la compuşii ai elementelor în stări superioare de oxidare :





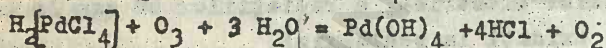
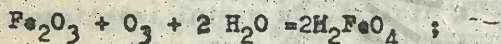
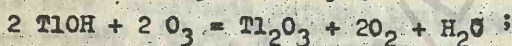
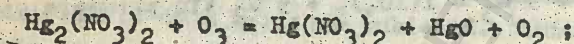
Oxidarea amoniacului conduce la un amestec format din nitrit și nitrat de amoniu :



Hidruurile fosforului, arsenului și stibiului, sînt oxidate chiar la temperaturi negative (-90°C) ; în cazul stibiului, reacția are loc cu explozie.

Sulfurile de Ni(II) , Co(II) , Mn(II) , Pd(II) se transformă sub acțiunea O_3 în acid sulfuric și dioxidul metalului respectiv iar sărurile de Ag(I) sînt oxidate la Ag(II) .

Dintre reacțiile de oxidare cu ozon, în care $n=3$, fac parte cele cu Hg(I) , Tl(I) , Fe(III) , Pd(II) etc. :



Ozonul reacționează cu o serie de substanțe organice cu formare de ozonide, după un mecanism complex. Astfel, în reacție cu compuşii organici nesaturați, cu duble legături, are loc mai întîi fixarea O_3 la dubla legătură urmată de o rupere a legăturii simple cu formare de polimeri sau de compuşii mai simpli :



Prin hidroliza ozonidei se obține formaldehida și H_2O_2 . Aceleași procese au loc și în cazul compuşilor cu legături triple.

8.2.6. Combinațiile oxigenului de tipul oxizilor

Conform definiției riguroase, oxizii sînt compuşii binari ai oxigenului cu alte elemente (nemetalice și metalice) cu formula generală E_2O_n , unde n reprezintă starea de oxidare a elementului E.

În cazul metalelor, în special în stări joase de oxidare, acești compuşii prezintă caracter ionic, adică, alături de cationii metalici M^{n+} , oxigenul se află, de asemenea, într-o formă ionică cu sarcină negativă. În funcție de natura formei ionice negative, compuşii binari ai oxigenului se împart în trei clase și anume :

-oxizi normali care conțin specia corespunzătoare ionului oxid, O^{2-} ;

- peroxizi care conțin specia de tipul ionului peroxi, O_2^{2-} ;
- superoxizi care conțin specia de tipul ionului superoxid, O_2^- .

De fapt, formarea celor 3 tipuri de ioni, în cazul oxigenului, la care se adaugă și specia cationică O_2^+ , este o consecință a structurii electronice a atomului și moleculei de oxigen. Cele trei tipuri de compuși se vor diferenția atât prin natura elementului E cit și prin specia chimică sub care apare oxigenul. O serie de particularități ale acestor specii chimice, pot fi surprinse în diagramele orbitale corepunzătoare, prezentate mai jos :

	O_2^+	O_2	O_2^-	O_2^{2-}
σ^{*2p_z}	—	—	—	—
$\pi^{*2p_x} = \pi^{*2p_y}$	↑	↑	↑	↑
$\pi^{2p_x} = \pi^{2p_y}$	↑	↑	↑	↑
σ^{2p_z}	↑	↑	↑	↑
σ^{*2s}	↑	↑	↑	↑
σ^{2s}	↑	↑	↑	↑
Multipllicitatea legăturii:	2,5	2	1,5	1
Distanța internucleară (Å):	1,12	1,21	1,35	1,48
Entalpia de legătură (kJ/mol):	641	493	-	210

La caracteristicile notate mai sus se pot adăuga și altele cum ar fi cele cu privire la proprietățile magnetice, culoare etc. In acest sens, se constată că singurele specii diamagnetice sînt cele ce conțin ionul O_2^{2-} .

In cele ce urmează, se vor face referiri, în special, la oxizii normali.

8.2.64 Clasificarea structurală a oxizilor

Clasificarea structurală a oxizilor se face în funcție de natura legăturii din compusul binar element-oxigen și ținînd cont de starea de monomer sau polimer a acestuia. In acest sens, se evidențiază următoarele clase :

- Oxizi ionici (cu legături ionice și rețele ionice) ;
- Oxizi covalent-ionici, polimerizați (cu legături covalent-ionice)
- Oxizi covalenți, nepolimerizați (cu legături covalent-simple).

Evident că între cele 3 clase de oxizi există treceri continue. Astfel, mulți oxizi prezintă structuri covalent-ionice. Alții se caracterizează printr-un grad mic de polimerizare, cum este cazul oxizilor de fosfor și de arsen, E_2O_6 și E_2O_{10} , care fac trecerea între oxizii covalenți simpli (nepolimerizați) și rețelele covalente gigantice de tipul SiO_2 . O serie de oxizi ca ZnO , PtO , PdO , Cu_2O , Ag_2O pot fi descriși atât pe baza modelului structural ionic cât și a celui covalent polimerizat.

Clasificarea structurală a oxizilor, cu apariția celor 3 clase, poate fi urmărită ușor în tabelul 8.4.

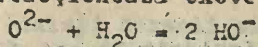
Tab.8.4. Clasificarea structurală a oxizilor

I-A	II-A	III-A	IV-A	V-A	VI-A	VII-A
Li_2O	BeO	B_2O_3	CO_2	N_2O_5	$\leftarrow \textcircled{C}$	
Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl_2O_7
$\vdots$	GaO	$\vdots$	GeO_2	$\textcircled{B}$	SeO_2	$\vdots$
$\textcircled{A}$	$\leftarrow$ oxizi ionici	$\vdots$	SnO_2	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
			oxizi covalent-ionici polimerizați			
IIIIB IVB VB VIB VIIIB VIIIIB IB IIB						
Formulele generale ale oxizilor: E_2O_x (gr. I, III, V, VII) (pentru stările de oxidare maxime) EO_y (gr. II, IV, VI, O) -oxizii în stări joase de oxidare -oxizii în stări intermediare de oxidare -oxizii în stări maxime de oxidare EO_3 EO_3 E_2O_7 EO_4 oxizi ionici sau polimerizați oxizi cu structuri covalente nepolimerizați						

Clasa A. Din această clasă fac parte oxizii metalelor din grupele principale I și II, cu legături ionice și rețele ionice în care nodurile sînt ocupate de către cationii M^+ sau M^{2+} și anionii O^{2-} . Oxizii metalelor alcaline, M_2O , cristalizează în rețeaua antifluoritei (sistemul cubic) cu numerele de coordinare $M:O = 4:8$.

Oxizii metalelor din grupa a II-A, cristalizează în rețeaua clorurii de sodiu (rețea c.c.f din sistemul cubic) cu numerele de coordinare $M:O = 6:6$. Excepție face BeO .

Ionul oxid, O^{2-} , nu poate exista decât în stare solidă. În contact cu apa reacționează exoterm și trece în ionul hidroxid :



De aceea, oxizii metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase au caracter puternic bazic :



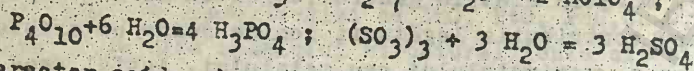
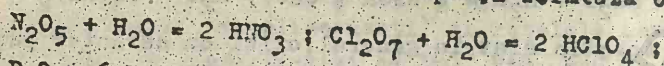
Clasa B. Aceștia sînt, în general, oxizi cu caracter parțial covalent, în care contribuția legăturii ionice scade cu creșterea stării de oxidare a semimetalului sau metalului. Astfel, dacă se ține cont numai de structura lor cristalină, oxizii elementelor din grupa a III-A, cu excepția B_2O_3 , pot fi considerați oxizi ionici. De exemplu Al_2O_3 cristalizează în două forme ionice : corindonul sau $\alpha-Al_2O_3$, hexagonal, cu coordinația $M:O=6:4$ și forma $\beta-Al_2O_3$ ce cristalizează în sistemul cubic.

Elementele din grupa a IV-A, care urmează după Si, dau oxizi de tipul MO_2 (GeO_2, SnO_2, PbO_2) care cristalizează în rețeaua rutilului (TiO_2) cu coordinația $M:O=6:3$. Toate aceste structuri sînt considerate, formal, ca structuri ionice. În general, oxizii de tip M_2O_3 și cei MO_2 nu dau, în reacție cu apă, hidroxizii metalelor respective, au solubilitate mică în apă, temperaturi înalte de topire etc. Aceste proprietăți dovedesc că în astfel de structuri ioni O^{2-} sînt foarte puternic legați de cationii respectivi, cu alte cuvinte legăturile $M-O$ prezintă un caracter parțial covalent.

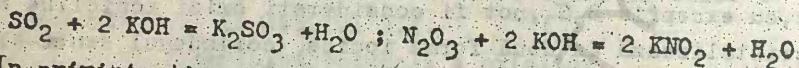
În general, în rețelele oxizilor cu legături ionice (clasa A și mare parte din cei de clasă B), ioni O^{2-} se găsesc în contact între ei formînd rețele compacte iar între aceștia se formează goluri octaedrice și tetraedrice care sînt ocupate de cationii metalelor din grupele I-A, II-A și III-A. Acest aranjament este determinat de faptul că ioni O^{2-} au rază ionică mult mai mare decît cea a cationilor respectivi. Oxizii MO_2 , cu structura rutilului, sînt constituiți dintr-o rețea compactă, hexagonală, de ioni O^{2-} , cu goluri octaedrice, ocupate pe jumătate cu cationi M^{4+} . Procesul endoterm de formare a acestor ioni metalici este compensat de energia de rețea.

Clasa C. În această clasă sînt cuprinși atât oxizii covalenți simpli, nepolimerizați cît și cei polimerizați. În general, ei sînt de tipul moleculelor covalente, bine definite, ca de exemplu : $CO, CO_2, NO, N_2O_3, N_2O_5, Cl_2O, Cl_2O_7, SO_2$ etc. Elementele din perioadele superioare cum sînt S, Se, Te, P, As, Sb formează, în afara oxizilor de tipul moleculelor bine definite (covalenți, simpli,) și molecule catenare, bi-dimensionale (structuri stratificate) sau ciclice. Așa se întîmplă

în cazul oxizilor : P_4O_6 , P_4O_{10} , inclusiv la cei de As, și la S și Se, unde apar trimeri și polimeri : $(SO_3)_3$, $(SO_3)_n$, $(SeO_2)_n$. Oxizii de clasă C reacționează cu apa și formează oxo-acizi :



Avînd caracter acid, ei reacționează și cu hidroxizii alcalini formînd anioni ai oxo-acizilor :



În privința tipurilor de legături covalente care se întîlnesc în structura acestor oxizi, aceasta depinde de natura și poziția elementului în clasificarea periodică. Astfel, oxizii elementelor din perioada a 2-a conțin legături $\pi_{(pp)}$ în timp ce oxizii elementelor din perioadele următoare (Si, P, As, Cl) conțin legături $\pi_{(pd)}$.

Într-o serie de cazuri, formele dimere ale oxizilor covalenți se formează atunci cînd monomerii conțin în moleculele lor un electron necuplat. Este cazul oxizilor : NO , NO_2 , ClO_2 , ClO_3 , BrO_2 . La temperatura camerei, ei apar sub formă de monomeri în cazurile NO și ClO_2 , formă care se poate conserva și la temperaturi mai ridicate (NO_2 și ClO_3). În schimb, BrO_2 apare sub formă de polimer, $(BrO_2)_n$ chiar la temperatura camerei. Probabilitatea apariției dimerilor (N_2O_2 , N_2O_4 , Cl_2O_4 , Cl_2O_6) crește cu creșterea gradului de condensare al materiei, deci odată cu trecerea de la starea gazoasă la cea lichidă și solidă. De asemenea, se mai constată că oxizii inferiori dimerizează mai greu decît cei superiori ; dimerul Cl_2O_6 se formează mult mai ușor decît cel Cl_2O_4 . Aceasta înseamnă că repulsia între perechile de electroni neparticipanți - mai numeroase la oxizii inferiori, este mai importantă decît repulsia dintre atomii de oxigen adînciționați.

În structura dimerilor și a polimerilor, cu unele excepții, se realizează de regulă legături de tipul $E - O - E \dots$; în cazul dimerului N_2O_4 , cu structura $O_2N - NO_2$, se realizează legături directe între atomii elementului E, ... $E - E$.

8.2.6.2 Clasificarea funcțională a oxizilor

Clasificarea funcțională a oxizilor ține cont de proprietățile acido-bazice (de tip protolitic, Brønsted) ale acestor compuși. Natural că proprietățile acido-bazice vor fi dependente de natura legăturii chimice $E - O$. În acest sens, există :

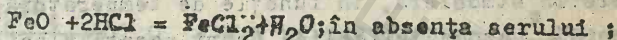
a. Oxizi acizi (cu caracter de anhidridă). În această categorie

sînt cuprinși: -oxizii normali ai nemetalelor cu legături covalente ($\text{SO}_2, \text{SO}_3, \text{P}_2\text{O}_5, \text{CO}_2$ etc) ;

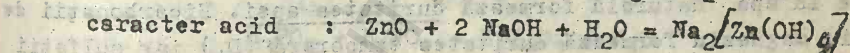
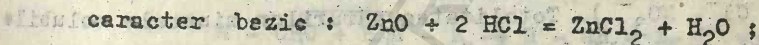
-oxizii unor metale (din seriile de tranziție) în stări superioare de oxidare ($\text{CrO}_3, \text{Mn}_2\text{O}_7$ etc) .

Dintre aceștia, cei solubili în apă, dau prin reacție cu aceasta, soluții cu caracter acid ($\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_3$; $\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CrO}_4$). Cei insolubili în apă, pot reacționa cu bazele, pe cale uscată, cu formarea sărurilor oxoacizilor corespunzători.

Oxizi bazici. În aceeași clasă sînt cuprinși oxizii cu legături ionice, deci cei ai metalelor din blocul s ($\text{Na}_2\text{O} \dots \text{CaO} \dots$) dar și o serie de oxizi ai altor metale în stări inferioare de oxidare ($\text{FeO}, \text{PbO}, \text{SnO}$ etc). Oxizii bazici, solubili în apă, formează hidroxizi metalici ($\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca(OH)}_2$). Oxizii greu solubili în apă, dar cu caracter bazic, se dizolvă în acizi cu formare de săruri :

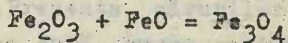


Oxizi amfoteri. Aceștia prezintă în același timp caracter bazic cît și caracter acid pe care și-l manifestă în funcție de mediul de reacție. Ei caracterizează elementele situate în jurul diagonalei ce delimitează metalele de nemetale cît și o serie de metale din blocul p ($\text{SnO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$) sau d (în stări intermediare de oxidare, $\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Ti(OH)}_3, \text{Pt(OH)}_4$ etc). Comportarea lor depinde de natura partenerului de reacție ; exemplu :



În afara celor două tipuri extreme și al celui de amfotiri, mai există oxizi neutri (indiferenți) și oxizi salini. Oxizii indiferenți nu posedă nici proprietăți acide nici bazice și se întîlnesc la elementele nemetale în stări joase de oxidare ($\text{NO}, \text{N}_2\text{O}, \text{CO}$).

Oxizii salini sînt oxizi miciți, în care elementul E prezintă în același timp două trepte de oxidare. Ei rezultă de regulă prin combinarea unui oxid acid cu altul bazic, ca de exemplu :



(acid) (bazic) (oxid salin)

Oxizii salini prezintă o deosebită importanță în tehnică.

8.2.7. Combinațiile binare ale oxigenului cu hidrogenul

Combinațiile binare ale oxigenului cu hidrogenul, H_2O și H_2O_2 , oxizii de hidrogen respectiv peroxidul de hidrogen - cu denumirile comune de apă și apă oxigenată, pot fi considerate atât ca hidruri ale oxigenului cât și ca oxizi ai unui nemetal. Având în vedere importanța acestor doi compusi, ei se studiază separat.

8.2.7.1. Oxidul de hidrogen (apa), H_2O

Cu multe secole în urmă, apa era considerată drept un "element". În anul 1783, A.L. Lavoisier a realizat, pentru prima dată, sinteza apei. Ulterior a fost determinată și compoziția în greutate și în volum a acestui compus.

Stare naturală. Apa este foarte răspândită în natură. Astfel ea apare în atmosferă, în funcție de temperatură și presiune, sub formă lichidă, gazoasă și solidă (norii, ceața, ploaie, grădina etc.). În hidrosferă, 71 % din suprafața pământului este acoperită de mări și oceane. De asemenea, ea constituie 25 procente din greutatea pământului. Ghețarii ocupă cca. 10 % din suprafața uscatului. "Apa meteorică" ajunsă pe pământ străbate straturi permeabile și se oprește la cele impermeabile, constituind apa freatică. Apa subterană apare la suprafață în izvoare, fântâni, sonde etc.

Apa de izvor sau râuri conține o serie de gaze dizolvate (O_2 , N_2 , CO_2) cât și cationi (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ și alții) și anioni (HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^-). Totalitatea sărurilor minerale solubile existente în apa naturală formează duritatea apei. Bicarbonații de calciu și magneziu formează duritatea temporară (D_t) iar sulfatii și clorurile de calciu și magneziu constituie componenții durității permanente (D_p). Suma $D_t + D_p$ reprezintă duritatea totală (D_T).

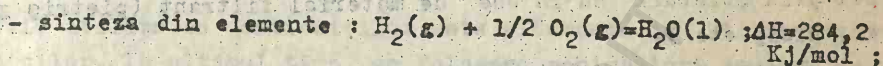
Apele minerale (din izvoare) conțin diferiți componenți ca de exemplu :

- izvoare acide simple : cantități mari de CO_2 dar mai mici de săruri minerale dizolvate ;
- izvoare carbonice : bicarbonați de sodiu, calciu, magneziu și CO_2 ;
- izvoare alcaline : CO_2 în cantitate mică dar cu HCO_3^- în cantitate mare ;
- izvoare sărate cu conținut de cca 15 g / l NaCl ;
- izvoare amare cu conținuturi variabile în $MgSO_4$;
- izvoare sulfuroase cu H_2S , Na_2S etc ;
- izvoare iodurate ce conțin ioni I^- etc.

Apa pură (de conductivitate) se obține fie prin distilare (repetată) fie prin congelare. La distilare, în vederea distrugerii unor substanțe organice, se adaugă permanganat de potasiu.

Apa pură, cu conductivitatea electrică $\sigma = 0,4 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ și de pH - 6,8 este apă de conductivitate. Ea se obține prin distilare alternantă pe un amestec de KNO_3 , acid sulfuric și apă de barită pentru a îndepărta complet dioxidul de carbon, în instalații speciale confecționate din platină și cuarț.

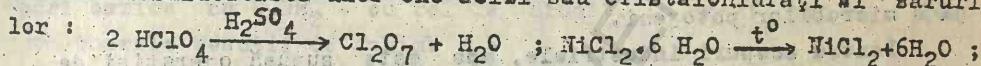
Deși nu se pune problema obținerii apei, ea se formează într-o serie de procese ca :



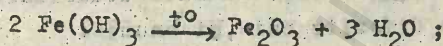
La sinteza apei, 2 g H_2 se combină cu 16 g O_2 și rezultă 18 g apă.

Reacția este catalizată de o serie de metale ca Pt, Pd, Os etc.

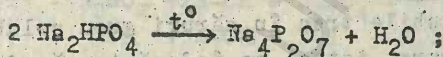
- deshidratarea unor oxo-acizi sau cristalohidrați ai sărurilor :



- calcinarea hidroxizilor metalici :

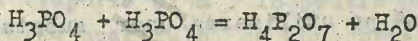
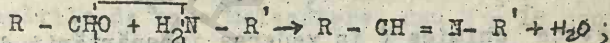


- calcinarea unor săruri acide :



- reacția de neutralizare : $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} ;$

- reacții de condensare (policondensare) cu participarea unor combinații anorganice sau organice :



De aceea, problema care se pune este cea a purificării apei provenită din diferite surse.

8.2.7.1.1. Purificarea apei

Apele naturale constituie amestecuri omogene de apă pură, gaze dizolvate, unele săruri minerale solubile (sulfati, cloruri și hidrogeno-carbonați de calciu, magneziu și fer), substanțe organice, bacterii. Prezența sărurilor dizolvate imprimă apei duri-tatea totală. Apa dură, cu un conținut mare în săruri minerale, este improprie scopurilor industriale (agent termic, reactiv etc.) Ea nu poate fi utilizată nici la spălat deoarece formează cu săpunuri-le produși insolubili și săruri de calciu care nu mai posedă pro-prietăți superficiale. Utilizată în cazanele cetrălelor termice, apa dură depune, la evaporare, săruri pe pereții acestora formînd

cruste cu conductivitate termică foarte redusă; aceasta duce la supraîncălzirea pereților care poate apoi provoca explozii. În apă dură, legumele nu fierb iar prezența clorurilor mărește viteza de coroziune a metalelor. De aici necesitatea de a îndepărta durtatea apei dictată de motive industriale, biologice și științifice.

Purificarea apei implică realizarea unei prime faze și anume filtrarea sau decantarea. Această operație este favorizată prin modificarea pH-ului sau prin adăugarea unor agenți coagulanți de tipul electroliților. Filtrarea se face de regulă prin trecerea apei prin straturi suprapuse de material filtrant (pietris grosier, nisip etc.).

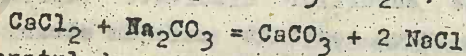
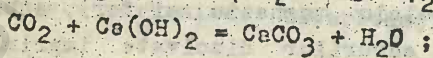
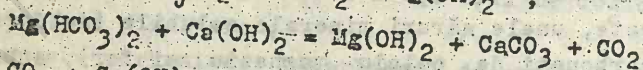
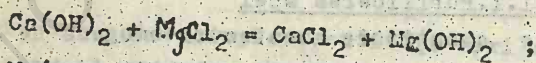
Pentru scopuri alimentare, apa se supune sterilizării care se poate realiza prin tratare cu ozon, clor, apă de Javel, cloramină, etc. Razele ultraviolete produc, de asemenea, distrugerea bacteriilor și a microbilor patogeni.

Pentru scopuri industriale, apa este supusă operației de eliminare a sărurilor dizolvate, denumită dedurizare (îndulcire). Dedurizarea se face pe diferite căi, și anume :

- prin metode fizice care constau în simpla încălzire a apei când unele săruri solubile trec în săruri greu solubile, ușor de îndepărtat prin filtrare. Astfel se îndepărtează durtatea temporară deoarece bicarbonații de calciu, magneziu și fer trec în carbonați greu solubili :

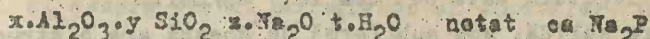


- prin metode chimice (în vederea îndepărtării durtății permanente) care se bazează pe utilizarea unor substanțe chimice ca agenți precipitanți sau schimbători de ioni. Dintre agenții precipitanți, se notează : NaOH , Na_2CO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $(\text{NaPO}_3)_n$ etc. Mult utilizată este metoda var-sodă care implică următoarele tipuri de reacție :

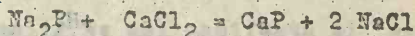


Practic, carbonatul de sodiu elimină complet sărurile de calciu și magneziu. Uneori se utilizează și fosfatul trisodic drept agent precipitant. Eliminarea cationilor și anionilor rămași în apă se realizează cu ajutorul schimbătorilor de ioni, care au proprietatea de a schimba ioniilor lor cu unii ioni ce se găsesc în apă. Schimbătorii de ioni pot avea compoziții diferite. Cei mai frecvenți sînt

de tipul aluminosilicaților aleși cu formula generală :



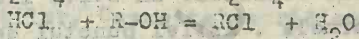
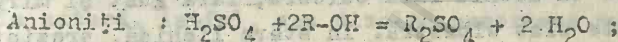
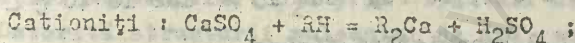
Ei au rol de cationiți și pot fi naturali (permutiți) sau artificiali (zeoliți). La trecerea apei prin coloane care conțin straturi de cationiți, schimbătorul de ioni (cationit) schimbă ionii de Na^+ cu cei de Ca^{2+} sau Mg^{2+} :



Regenerarea permutiților se face prin tratare cu $NaCl$:



Deseori, utilizarea cationiților este alternată cu utilizarea anioniților. În ultimul timp, se folosesc schimbători de ioni de tipul unor macromolecule - rășini organice care conțin grupări acide ca $R-SO_3H$, $R-OH$, $R-COOH$, RH - cu rol de cationit, sau grupări bazice ca $R-NH_2$ - cu rol de anionit. În acest caz, au loc următoarele reacții de schimb :

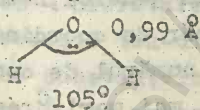


8.2.7.1.2. Structura moleculei de apă

Analiza chimică a apei conduce la formula brută H_2O ce corespunde compoziției gravimetrice : 11,11 % H și 88,89 % O.

Determinările de masă moleculară dau $M = 18$ pentru apa în stare gazoasă (vapori) și $M > 18$ pentru starea lichidă.

Interpretarea spectrului de absorbție al moleculei de apă în domeniul I.R. este în acord cu structura angulară a acesteia în care atomul de oxigen este hibridizat sp^3 corespunzător unei geometrii pseudo-tetraedrice (parametrii moleculari - unghiul de le-

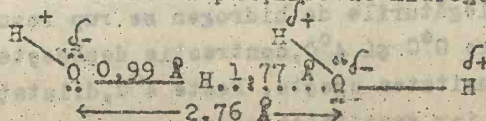


gătură și lungimea legăturii O - H sînt valabili pentru starea lichidă și solidă.

În stare lichidă, în afară de molecule simple de H_2O , există și asociații de molecule,

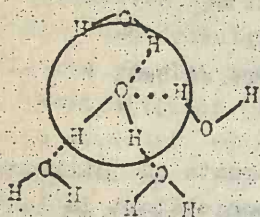
$(H_2O)_x$, cu $x = 2, 3, 4, \dots$; cînd $x=2$, asocia-

ția se numește dihidrol iar cînd $x=3$, trihidrol. Cauza asocierii apei rezidă în formarea punților de hidrogen :

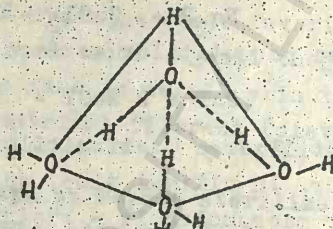


Energia de legătură este de oca 18,7 Kj/mol.

În stare solidă, apa sub formă de gheață are o structură mai afînată ; fiecare moleculă de apă este înconjurată de alte patru molecule astfel că atomii lor formează un tetraedru - asemănător structurii tridimitului (varietate de SiO_2) :



sau



Datorită structurii mai afîinate, gheața are o densitate mai mică de cît apa lichidă ($\rho = 0,99$) și deci la solidificare apa își mărește volumul cu circa 10 %. La topire, o parte din punțile de hidrogen se rup ; la 0°C , se rup oca 15 % iar la 40°C - 50 %.

8.2.7.1.3. Proprietăți fizice

Apa pură este un lichid fără culoare, fără gust și miros ; în strat compact este slab albastră. În stare lichidă, prezintă o serie de proprietăți anormale . Astfel punctul de topire și cel de fierbere au valori anormale de ridicate dacă sînt comparate cu cele ale altor combinații ale unor elemente vecine hidrogenului în sistemul periodic :

	NH_3	H_2O	HF	H_2S
P.t. ($^\circ\text{C}$)	-78	0	-83	-85
P.f. ($^\circ\text{C}$)	-33	+100	+19,5	-61

De asemenea, curba variației densității apei cu temperatură nu scade monoton, ca la celelalte lichide . Mai întîi ea crește între 0°C și 4°C pentru ca apoi să scadă progresiv, în mod normal. Deci la 4°C , apa prezintă densitatea maximă - $d = 1,00$. În general, densitatea mică a apei reflectă o structură afînată (număr de coordinare mic, 4) ; într-un aranjament compact, s-ar atinge numărul de coordinare n.c. = 12 care ar corespunde unei densități mai mari. Creșterea temperaturii deplasează moleculele din așezarea lor, edificiul se afînează iar densitatea scade. În apă, moleculele neasociate sînt așezate mai compact decît cele asociate prin punți de hidrogen. Prin ridicarea temperaturii, legăturile de hidrogen se rup rezultînd o contracție de volum. Între 0°C și 4°C , contracția depășește dilatarea, volumul scade și densitatea crește. Peste 4°C , dilatația normală devine hotărîtoare iar densitatea scade.

Anomalia densității apei are o mare influență asupra climatului planetei și asupra vieții animalelor și plantelor. Astfel, apa la 4°C , cu densitatea maximă, se adună la fundul mărilor și oceanelor; la adâncimi de $h < 1000$ m, temperatura apei este de 4°C în timp ce sub 3000 m, temperatura este de 3°C . De aceea, apele adânci nu îngheață. Aceasta face posibilă viața în straturile profunde ale apelor.

Alte anomalii se mai manifestă și asupra altor proprietăți. De exemplu căldura de vaporizare a apei este anormal de mare în comparație cu valoarea acestui parametru pentru alte hidruri; capacitatea calorică (căldura specifică) este, de asemenea, foarte mare. Acest din urmă aspect explică de ce iarna apa se răcește încet iar vara ea se încălzește tot atât de încet. Pe această bază, apa joacă rol de regulator termic pe Pământ. La fel, tensiunea superficială a apei este relativ mare.

Anomaliile privind proprietățile fizice ale apei se datoresc asociației moleculelor H_2O prin legături de hidrogen.

Datorită structurii moleculei de apă, ea constituie unul dintre solvenții (dizolvanții) cei mai folosiți în tehnică sau care apar în natură. Astfel, apa dizolvă numeroase substanțe chimice, de tipul electrolitelor. Capacitatea ridicată de a funcționa ca solvent se datorează momentului dipolar mare, $\mu = 1,84$ D a moleculei de apă corelat cu o valoare ridicată a constantei dielectrice ($\epsilon = 81$) ceea ce explică slăbirea pronunțată a forțelor de atracție dintre ioni electrolitului care se calculează cu ajutorul expresiei :

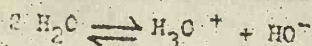
$$F = \frac{q^+ \cdot q^-}{\epsilon r^2} ; \text{ unde } \epsilon = \text{constanta dielectrică a solventului (apei)}.$$

Solubilizarea substanțelor în apă se datorează formării unor legături slabe între particulele substanței dizolvate și apa ca solvent. Fenomenul general se numește solvatare, iar în cazul apei - hidratare. Hidratarea se explică prin stabilirea unor interacții ion-dipol (la compuşii ionici) sau legături de hidrogen (la substanțele de tipul neelectrolitelor - organice). Pot să apară, de asemenea, interacții de tip donator-acceptor (reacții de ionizare a electrolitelor).

Numeroase reacții în laborator, la nivel industrial etc și o serie de procese biochimice se desfășoară în soluții (medii) apoase.

3.3.7.1.4. Proprietățile chimice ale apei

Apă prezintă multiple aspecte ale reactivității. Astfel, din punct de vedere acido-bazic (Brønsted) apa este un amfolit - deci se comportă atât ca acid cât și ca bază, așa cum o dovedește procesul de autoionizare :

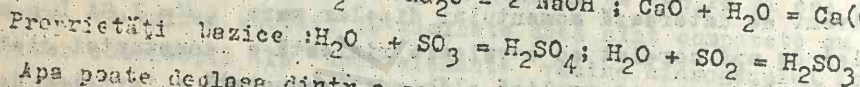
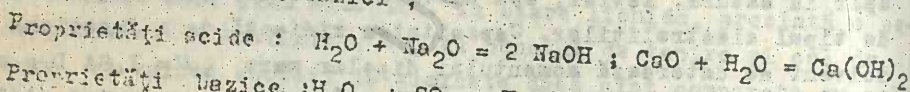


În condiții normale de temperatură $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7}$ ioni-g/l. Cu alte cuvinte, conform teoriei protolitice a acizilor și bazelor (Lowry și Brønsted), în reacția :

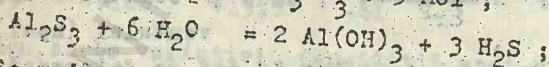
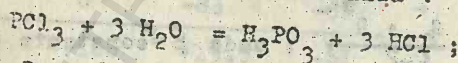


prima moleculă de apă joacă rol de bază - pentru că acceptă un proton formând acidul său conjugat (H_3O^+) iar cea de a doua moleculă de apă joacă rol de acid pentru că cedează un proton și trece în bază sa conjugată - ionul hidroxid, HO^- .

Proprietățile acido-bazice se manifestă în reacție cu substanțele cu caracter acid și bazic. Astfel, apa reacționează cu oxizii acizi și cu cei bazici ;

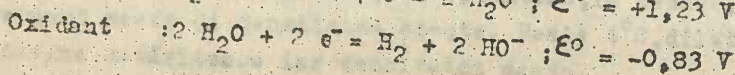
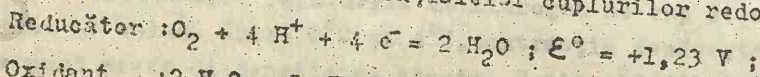


Apă poate deplasa dintr-o sare un acid sau o bază mai slabă decât ea ; este cazul reacției de hidroliză :

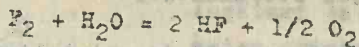


În reacțiile de mai sus, ionii apei, H^+ (acid) și HO^- (bază) reacționează cu ionii P(III) și Al(III) - cu rol de acizi, respectiv ionii Cl^- și S^{2-} - cu rol de baze. Practic, apa nu poate reacționa nu sărurile greu solubile sau cu cele solubile dar care derivă de la ambii componenți tari (acid și bază mai tare decât H^+ respectiv HO^-).

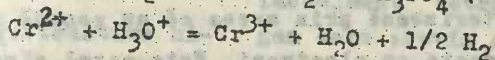
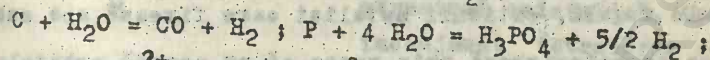
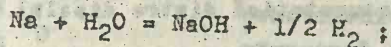
Din punct de vedere redox, apa poate funcționa atât ca oxidant cât și ca reducător. Ea își manifestă caracterul oxidant prin H^+ și pe cel reducător prin HO^- . Târziu reducătoare și oxidantă a apei se apreciază pe baza potențialelor cuplurilor redox :



Astfel, ca reductör, apa reacționează cu o serie de oxidați cunoscute este cazul fluorului :



Această reacție este posibilă deoarece potențialul redox al cuplului O_2/H_2O , $E^0 = +1,23$ V este inferior potențialului cuplului $F_2/2F^-$, $E^0 = +2,87$ V. Apa își manifestă caracterul oxidant față de reductori ca metale active, nemetale mai slab electronegative decât oxigenul, cationi și anioni cu acțiune reductoare etc :



Apa are un mare rol în procesul de coroziune a metalelor care se intensifică în prezența oxigenului și a dioxidului de carbon.

Apa, ca umiditate, manifestă un rol catalitic asupra reacțiilor care au loc în fază gazoasă. Astfel, oxidul de carbon nu se combină cu oxigenul sub acțiunea unei scînteii decât în prezența umidității. Vaporii de apă catalizează reacția dintre H_2S și oxizii de azot sau dioxidul de sulf.

Apa, ca specie chimică, generează și alte tipuri de interacțiuni la contactul cu alte substanțe. În general, analiza cantitativă a multor substanțe cristalizate sugerează ideea că ele conțin apă; este cazul apei de constituție. Uneori apa poate fi extrasă dintr-o substanță prin încălzirea acesteia (sau prin micșorarea presiunii). În acest proces, se observă două tendințe și anume :

- la unele substanțe, îndepărtarea apei nu afectează proprietățile lor ;

- la multe substanțe, însă, îndepărtarea apei produce descompunerea lor.

Intr-o substanță cristalizată, apa poate fi prezentă sub mai multe forme, dintre care notăm:

- a. ca molecule împachetate între straturi, așa cum este argila

și în general la substanțele cu structuri în straturi ;

b. ca apă de cristalizare - cazul sărurilor ;

c. ca ligand în compații coordinativi

Foarte frecvent se apare ca apă de cristalizare în speciile chimice numite hidrați. Astfel de hidrați formează sărurile de pul electrolitilor dar și o serie de gaze (hidrați ai gazelor) și unii anioni macromoleculari.

Apa prezintă în săruri ca apă de cristalizare este legată prin baze forțelor de natură electrostatică dintre dipolul apei și cationul metalic. De regulă, cationii metalici care fixează apa sub această formă se caracterizează prin aceea că nu posedă orbitale de valență parțial ocupate cu electroni. Este cazul sărurilor cristalizate ca : $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$; $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$; $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ etc.

Apa se poate fixa la atomii centrali și prin legături coordinative deosebindu-se de molecula H_2O , prin perichila de electroni ne-participanți ale atomului de oxigen, joacă rol de ligand (monodentat). Speciile complexe obținute se numesc acve-complecși și apar de regulă la cationii metalelor tranziționale, ca de exemplu : $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ etc.

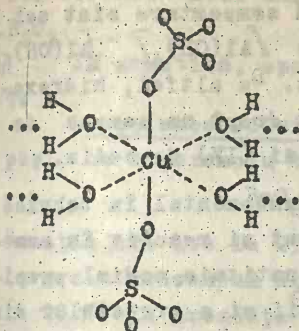
Uneori, într-o specie chimică, apa se poate găsi concomitent ca apă de cristalizare și apă de coordinație. Prin studii de raze X ale hidraților sărurilor, s-a constatat că :

-cationul este înconjurat de un anumit număr de atomi de oxigen, corespunzător numărului său de coordinație ;

-atomii de oxigen coordinați de cation aparțin moleculelor de apă, dar și anionului sării.

Astfel, în hidratul $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, în rețeaua sa cristalină, cationul Cu^{2+} este înconjurat octaedric de 6 atomi de oxigen ; fig.8.2. Dintre cele 5 molecule de apă numai 4 joacă rol de apă de coordinație ; cea dec a 5-a este apă de hidratare fiind legată de anionul SO_4^{2-} (apă de anion). Această diferențiere a moleculelor de apă este

confirmată și de faptul că la încălzirea $\text{CaSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, se pierde uşor numai patru molecule de apă; cea de a 5-a, apa de anion se pierde numai la 240°C , deoarece aceasta formează cu ionul sulfat



legături de hidrogen. De altfel, majoritatea cristalehidraţilor ce conţin un număr impar de molecule de apă prezintă aceste caracteristici.

Uneori, s'apar substanţe cristalizate la care numărul moleculelor de apă este egal cu numărul de coordinaţie al cationului. Este cazul $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ din cristalehidratul $\text{BeSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, în a cărui structură cristalină, ionul Be^{2+} este înconjurat tetraedric de 4 atomi de oxigen care provin din cele 4 molecule de apă. Unităţile $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$, de tipul acve-complecşilor se leagă cu unităţile

Fig.8.2. Structura hidratului $\text{CaSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

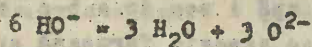
anionice SO_4^{2-} prin punţi de hidrogen.

În acve-complecşi, legătura dintre ionul metalic central şi moleculele de apă - ca ligandi neutri, monodentaţi, este de natură covalentă. Numai metalele tranziţionale cu orbitalii d, din stratul de valenţă, parţial ocupaţi cu electroni, formează hidraţi stabili de tipul acesta. În acest caz, se admite că alături de legătura σ formată mai apare încă o legătură π rezultată prin suprapunerea orbitalilor d, din ionul metalic, cu orbitalii p ai atomilor de oxigen din moleculele de apă.

În legătură cu formarea şi descompunerea hidraţilor, pe baza interacţiunilor sare - apă, substanţele prezintă comportări diferite. Astfel, substanţele care au proprietatea de a absorbi vapori de apă din atmosferă, se numesc higroscopice. De exemplu, CaCl_2 anhidru, expusă în aer umed, absoarbe vaporii de apă obţinându-se treptat cristalehidraţi: $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ şi $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Cristalele de CaCl_2 , expuse în continuare în aer umed, absorb mai departe apă formând o soluţie saturată. Astfel de substanţe se numesc "delievescente". Când cristalele unor substanţe pierd o parte din apa de cristalizare, se spune că ele sînt eflorescente. De exemplu, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ şi $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ pierd o parte din apa de cristalizare cînd sînt expuse la aer.

Există şi alţi compuşii chimici, cum sînt hidrox-complecşi, oxo-acizii unor metale grele şi amfotere precum şi oxizii hidrataţi, care conţin apă de constituţie sub formă unor grăpări HO

(hidroxilice). În acest caz, apa se poate forma pe baza unei reacții de tipul :



Cei mai comuni compuși care prezintă această comportare sînt cei de tipul hidroxo-complexilor, ca de exemplu : $\sqrt{\text{Al}(\text{OH})_4}^-$, $\sqrt{\text{Al}(\text{OH})_6}^{3-}$, $\sqrt{\text{Zn}(\text{OH})_4}^{2-}$, $\sqrt{\text{Cr}(\text{OH})_4}^-$, $\sqrt{\text{Sn}(\text{OH})_4}^{2-}$ etc. De altfel, hidroxo-complexul $\text{Na}_2\sqrt{\text{Sn}(\text{OH})_6}$ poate fi considerat drept un compus de formă : $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ - trihidratul stannatului (IV) de sodiu.

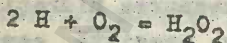
Utilizările apei. Apa joacă un rol fundamental în tehnică și în viață. Este utilizată drept dizolvant și reactiv în numeroase reacții din chimia preparativă. Ea constituie mediul propice desfășurării reacțiilor din organismele vii și a proceselor din natură. Ca apă potabilă, de spălat sau pentru producerea energiei electrice (hidrocentrale), este practic o substanță de neînlocuit.

8.2.7.2. Peroxidul de hidrogen (apa oxigenată) H_2O_2

8.2.7.2.1. Stare naturală. Obținere

În cantități foarte mici, apa oxigenată se întâlnește în straturile inferioare ale atmosferei, căci se admite că ar fi implicată în procesele în care clorofila plantelor reacționează cu CO_2 și H_2O , în prezența radiației solare și se formează formaldehidă. La fel poate rezulta prin oxidarea lentă a unor substanțe organice și anorganice. De asemenea, se formează tranzitoriu și în alte procese cum ar fi de exemplu la arderea hidrogenului în oxigen.

În general, H_2O_2 se formează în reacțiile în care se produc atomi liberi de hidrogen, care reacționează apoi cu moleculele de oxigen :



Această reacție are loc și la temperatura aerului lichid. De fapt în aceste condiții apare un compus cu aceeași formulă chimică ca și apa oxigenată, dar cu proprietăți diferite. Acesta se transformă în H_2O_2 la -115°C , cu descompunere parțială. Pe această bază, H_2O_2 se formează în procese ca :

- descărcări electrice obscure, într-un ozonizator, asupra unui amestec de H_2 și O_2 ;
- acțiunea radiațiilor UV, X, sau electroni asupra unui amestec de H_2 și O_2 ;
- prin oxidarea lentă a metalelor sau a unor compuși organici ;
- prin sinteza fotochimică în prezența unui catalizator ; astfel la iradierea cu raze UV cu $\lambda = 2700 \text{ \AA}$ a unui amestec de H_2 și O_2 , ce conține vapori de Hg, se formează H_2O_2 ;

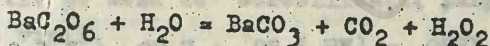
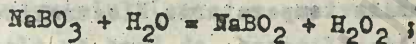
- prin electroliza într-un voltmetru a soluțiilor foarte sa-
line cu ajutorul scintei electrice când, la polul pozitiv, are
loc formarea apei oxigenate prin unirea a doi radicali $\text{HO} \cdot$: $2 \text{HO} \cdot \rightarrow$
 H_2O_2 .

În practică, apa oxigenată se obține prin următoarele varian-
te :

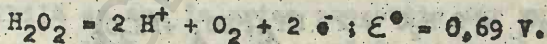
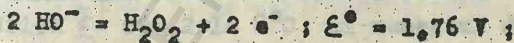
1. Acțiunea acizilor asupra peroxidizilor sau a altor peroxocen-
puzi, ca de exemplu :



Reacția are loc la 25°C cu reactanți cît mai puri (urmele de meta-
le grele descompun H_2O_2). Practic, BaO_2 este atacat de H_2SO_4 diluat
(20 %) în prezența unor mici cantități de HCl care mărește vite-
za de reacție. Se pot folosi și alți acizi (HCl , H_3PO_4). Apa ox-
igenată obținută este relativ diluată 10-12 % în volume. Prin dis-
tilare se obțin concentrații mai mari , de cea 30-40 %; soluția co-
mercială cu 30 % apă oxigenată se numește perhidrol. În locul BaO_2
se pot utiliza și alți peroxocombinații ca Na_2O_2 , peroxo-disulfati,
peroxoborati, peroxocarbonati etc :



2. Metoda electrolitică este mult utilizată și constă în elec-
troliza apei acidulate cu H_2SO_4 de concentrație 50 % (d=1,3-1,45)
la rece. În acest proces apa oxigenată nu se obține prin oxidarea
anodică directă a apei , cum s-a crezut mult timp. Aceasta , din
cauza a două reacții competitive cu viteze ce favorizează descom-
punerea H_2O_2 :



Prin electroliză, se formează în primul rînd acidul peroxidisulfa-
ric. Condițiile electrolizei sînt :

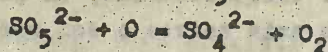
- anod de platină, la tensiunea de 2 V pentru ca hidrogenul să se poată degaja fără supratensiune ;

- catod de plumb, rezistent la acțiunea acidului sulfuric ;
diafragma de Al , Sn- pentru a evita o reducere catodică. Baia e-
lectrolitică trebuie răcită la $5-8^\circ\text{C}$. Prin utilizarea sulfatilor
acizi , ca electrolit - KHSO_4 , se mărește randamentul în H_2O_2 . Densi-
tatea de curent optimă este 50-500 A/dm².

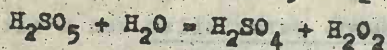
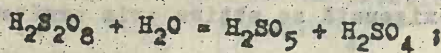
Mecanismul electrolizei comportă următoarele reacții :

la anod : $2 \text{HO}^- = 2 \text{HO} + 2 \text{e}^-$; $2 \text{HO} = \text{H}_2\text{O} + \text{O}$; $2 \text{O} \rightarrow \text{O}_2$;

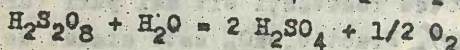
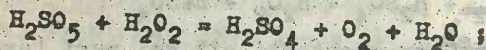
$O + 2 HSO_4^- + H_2O = H_2S_2O_8 + 2 HO^-$; la fel se poate face și ionul monopersulfuric, SO_5^{2-} , care are și reacția :



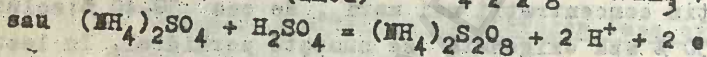
În masa electrolitului, are loc hidroliza acizilor peroxoformați :



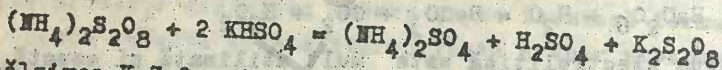
sau alte reacții secundare ca :



În cazul utilizării sulfatilor ca electrolit, se formează și ioni de amoniu :



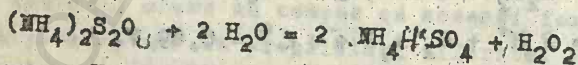
În acest caz, catodul este din grafit înconjurat de o diafragmă de asbest ; randamentul este de cca 85 % , fără precauții deosebite privind menținerea unei anumite temperaturi. Electrolitul se recuperează pe baza reacției :



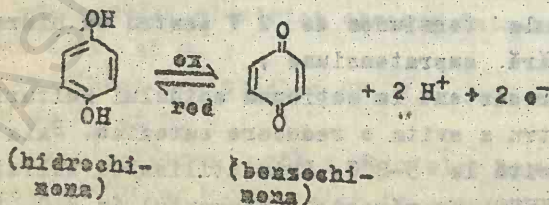
Prin încălzirea $K_2S_2O_8$ și injectarea cu vapori de apă în prezența H_2SO_4 , se obține H_2O_2 :



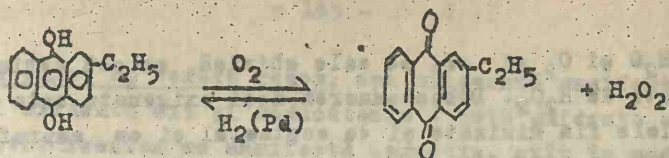
Metoda se poate simplifica prin obținerea directă a $(NH_4)_2S_2O_8$, urmată de hidroliza sa și reintroducerea sulfatului acid de amoniu în circuitul general :



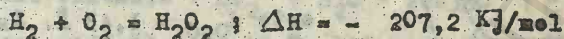
3. Obținerea H_2O_2 pe baza unor procese redox de tipul echilibrului chinonă- hidrochinonă. Folosind echilibrul de conversie



se poate obține apă oxigenată prin auto-oxidarea 2-etil-antrachinolului într-un proces ciclic continuu ca :



Procedul constă în reducerea- hidrogenarea catalitică a etil-antrachinonei, fiind rezultă 2-etil-antrachinolul, urmată de oxidarea acestei forme reduse cu oxigenul din aer, la 15°C, cu obținerea și a apei oxigenate. Reacțiile au loc în solvenți organici, de regulă amestecuri benzen- alcooli. Rezultatul final al proceselor de mai sus este redat prin reacția de combinare a hidrogenului cu oxigenul :



Extracția apei din amestecul de reacție se realizează prin spălarea cu apă în contracurent. În acest fel se obține o soluție de H_2O_2 de concentrație 20 %.

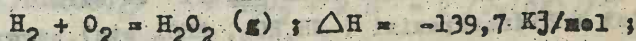
Concentrarea soluției de apă oxigenată se face prin distilare la presiune redusă de cca 50 mm col.Hg, în prezența unor substanțe cu efect stabilizant (fosfat de amoniu) ; astfel se obține o soluție de 99 % în H_2O_2 . Pentru conservarea apei oxigenate se recomandă aluminiul (care se pasivează în contact cu H_2O_2), tantă-lul, sticlele pe bază de boriesilicați, polietilena, teflonul, poli-clorura de vinil.

8.2.7.2.2. Proprietăți fizice. Structură moleculară

Apa oxigenată se prezintă sub forma unui lichid vâscos, incolor în strat subțire și albastru în straturi mai groase. În stare pură, prezintă un punct de topire (congelare) mai coborât de oit cel al apei, t.t. = -0,43°C și un punct de fierbere mai ridicat, 150°C la 760 mm col. Hg. Densitatea la 0°C este $d = 1,4709 \text{ g/cm}^3$, constan-ta dielectrică $\epsilon = 89,2$ la 0°C și momentul electric dipolar $\mu = 2,1 \text{ D}$. Este miscibilă cu apa în orice proporție dar nu se dizolvă în eter.

În stare solidă, cristalizează în sistemul pătratic ; în cris-tale, coeziunea este asigurată prin legături de hidrogen.

Are o putere dizolvantă și ionizantă comparabilă cu cea a apei. Entalpiile de formare a apei oxigenate rezultată prin sinte-să din elemente sau din apă :



Indică faptul că H_2O_2 se află într-o stare de instabilitate chi-mică în raport cu H_2O , la temperatura obișnuită. Așa se explică de ce apa oxigenată se descompune spontan, mai mult sau mai puțin

lent în H_2O și O_2 și că, pe cale chimică, se pot obține doar soluții diluate de H_2O_2 . Descompunerea apei oxigenate este favorizată de metalele fin divizate și de contactul ei cu suprafețe rugoase. Soluția apei oxigenate poate fi stabilizată de către acizi, glicină, acetamidă și diferiți compuși organici.

Molecula de apă oxigenată prezintă o structură spațială în care cele două legături $O-H$ se găsesc în două plane diferite ce formează un unghi diedru; fig.8.3. Valearea unghiului este $\theta = 94^\circ$

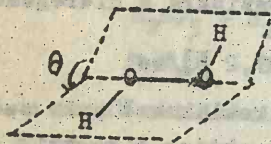


Fig.8.3. Structura moleculei de H_2O_2 ; $HO-O-H = 102^\circ$.

pentru compusul în stare solidă la $-20^\circ C$ iar lungimea legăturii $O-O$ este $d_{O-O} = 1,43 \text{ \AA}$. Existența unei bariere energetice (de oca 6-18 kcal/mol) menține configurația respectivă. În stare gazoasă, moleculele nu se asociază prin punți de hidrogen; ele devin semnificative în structura stării solide. La topirea cristalelor,

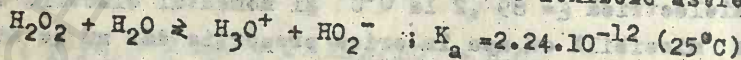
se rup cea 20-30 % din legăturile de hidrogen.

În cadrul teoriei legăturii de valență, fiecare atom de oxigen din molecula de H_2O_2 este hibridizat sp^3 și formează 2 legături σ . Unghiul diedru este determinat de repulsiile dintre perechile de electroni neparticipanți.

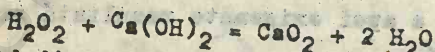
8.2.7.2.3. Proprietăți chimice

Proprietățile chimice ale apei oxigenate sînt discutate sub aceiași aspecte ca la H_2O .

Din punct de vedere acido-bazic, apa oxigenată este un acid diprotic slab. Avînd în vedere constanta sa dielectrică mare cît și conductivitatea sa, este probabil ca ea să se ionizeze astfel:



În adevăr, apa oxigenată pură înroșește turnesolul dar este neutră în soluții diluate. În soluții concentrate, își manifestă caracterul de acid diprotic:



Caacid diprotic, formează două tipuri de săruri: M^IHO_2 și $M^II O_2$ cum sînt: hidroperoxizi (NH_4HO_2 , KHO_2 etc), peroxizi (BaO_2 , $(NH_4)_2O_2$, Na_2O_2 etc. Sărurile apei oxigenate sînt numite, în general, peroxizi, care conțin ionul peroxidic, O_2^{2-} . Ionul superoxidic, O_2^- , din superoxizi (NaO_2 , KO_2 etc) derivă de la acidul ipotetic HO_2 .

Din punct de vedere redox, apa oxigenată manifestă atât proprietăți oxidante cât și reducătoare ; cele oxidante sînt mult mai accentuate. Acestea se manifestă , practica, atât în mediu acid cât și bazic.

În mediu acid, caracterul redox este discutat pe baza cuplurilor : - acțiune oxidantă : $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = 2\text{H}_2\text{O}$; $\mathcal{E}^\circ = 1,77\text{ V}$;

- acțiune reducătoare : $\text{H}_2\text{O}_2 = \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$; $\mathcal{E}^\circ = -0,693\text{ V}$.

În mediu bazic, proprietățile redox vor depinde de cuplurile :

- acțiune oxidantă : $\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = 3\text{HO}^-$; $\mathcal{E}^\circ = 0,88\text{ V}$;

- acțiune reducătoare : $\text{HO}_2^- + \text{HO}^- = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$; $\mathcal{E}^\circ = 0,084\text{ V}$

În general, dacă între H_2O_2 și un alt reactiv sînt posibile diferite reacții (reacții alternative) atunci are loc reacția ce conduce la cea mai mare scădere a energiei libere a sistemului. Cursul unei reacții între H_2O_2 și alt reactiv este determinat , prin urmare, de natura reactivului, de stabilitatea produsilor finali cât și de concentrația, pH-ul și temperatura sistemului de reacție. Uneori o variație mică a pH-ului mediului aduce o inversare a comportării redox a H_2O_2 . De exemplu :

- la pH=1, H_2O_2 = oxidant : $\text{I}_2 + 5\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{HIO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$;

- la pH=2, H_2O_2 = reducător : $2\text{HIO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}_2 = \text{I}_2 + 5\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$

Ca oxidant, apa oxigenată oxidează în mediu acid, neutru sau bazic, o serie de reducători ca : HX , H_2S , NH_3 și în general compusi ai nemetalelor și metalelor în stări joase de oxidare.

În mediu acid , sînt specifice reacții ca :

$2\text{HX} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{X}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$; în cazul HI , care se oxidează la I_2 , un exces de H_2O_2 oxidează mai departe iodul elementar la acid iodic, conform reacției : $\text{I}_2 + 5\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{HIO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$;

$\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;

$2\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{O}$;

$\text{SnCl}_2 + 2\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{SnCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$;

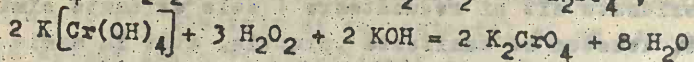
$2\left[\text{Fe}(\text{CN})_6\right]^{4-} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ = 2\left[\text{Fe}(\text{CN})_6\right]^{3-} + 2\text{H}_2\text{O}$

În mediu neutru, apa oxigenată oxidează sulfura de plumb , dioxidul de sulf etc :

$\text{PbS} + 4\text{H}_2\text{O}_2 = \text{PbSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$;

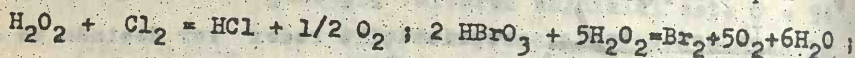
$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{SO}_4$

În mediu bazic, apa oxigenată oxidează o serie de compuși metalici în stări inferioare de oxidare la sări superioare de oxidare : ex: -



Ca reducător, apa oxigenată reduce o serie de oxidanți, în cele trei medii de reacție .

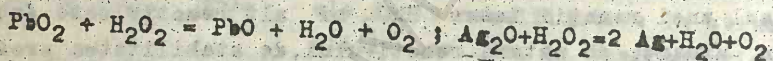
În mediu acid, apa oxigenată reduce o serie de oxidanți ca K_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) MnO_2 , KMnO_4 , PbO_2 , etc., pe baza unor reacții de tipul :



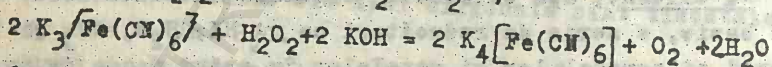
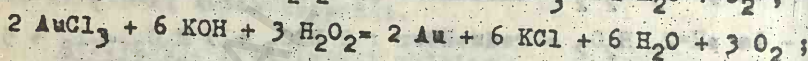
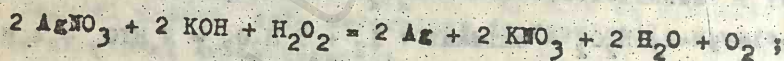
$2 \text{KMnO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 2 \text{MnSO}_4 + 5 \text{O}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8 \text{H}_2\text{O}$
(reducerea permanganatului de către H_2O_2 , în mediu acid stă la baza analizei cantitativă a apei oxigenate) ;



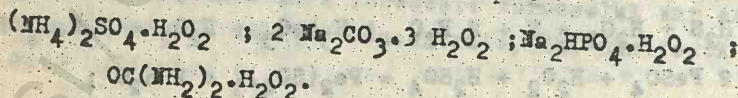
În mediu neutru, pot avea loc reacții ca :



În mediu bazic, apa oxigenată acționează ca reducător asupra unor oxidanți ca : săruri ale metalelor nobile, hipocloriți alcalini, etc., ca de exemplu :



În afara proprietăților acido-bazice și redox, apa oxigenată, asemănător apei , are proprietatea de a forma o serie de compuși de adiție ce prezintă analogie cu apa de cristalizare. Astfel de compuși de adiție se formează atât cu substanțele anorganice cât și cu cele organice, ca de exemplu :

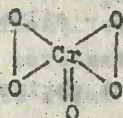


Compusul de adiție al apei oxigenate cu ureea (solid, cristalizat), stabilizat cu urme de acid citric este cunoscut în comerț sub numele de hiperol, perhidrit sau ortizen. El eliberează apa oxigenată prin simpla dizolvare în apă.

O ultimă categorie de reacții ale apei oxigenate se referă la funcția sa de a introduce gruparea peroxo, $-\text{O}-\text{O}-$, în diferiți

compuși, cu formarea peroxo-combinațiilor (peracizi, peroxo-săruri))
ca de exemplu : $H_2SO_4 + H_2O_2 = H_2SO_5 + H_2O$ (acid mono-peroxosulfuric)

$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 + 4H_2O_2 = 2CrO_5 + K_2SO_4 + 5H_2O$; peroxidul de Cr(VI) format, de culoare albastră, conține două grupări peroxo, adică :



În funcție de pH-ul mediului, în reacția dintre dicromatul de potasiu și H_2O_2 , se obțin diferite peroxo-săruri, colorate, ca de exemplu : $K_2Cr_2O_{12}$, de culoare albastră, și chiar peroxo-compuși cu Cr(V), cum este cel de formă K_3CrO_8 .

Utilizările apei oxigenate sînt foarte variate. Astfel, ea este folosită ca agent decolorant al fibrelor naturale (în ,bumbac) al grăsimilor și uleiurilor - mai scump decît clorul și hipocloriții dar mai eficient. În acest sens, se folosește și la distrugerea excesului de clor din băile de vopsire. Apa oxigenată este un antiseptic puternic și servește la prepararea unor produse igienice și cosmetice. De asemenea, este utilizată drept oxidant în chimia anorganică și organică.

8.3.Sulfur, selenul și telurul (S,Se,Te)

Chimia sulfurii, selenului și telurului prezintă mai multe elemente comune decît cele raportate la oxigen , motiv pentru care aceste elemente se studiază, în anumite privințe, împreună.

8.3.1.Stare naturală. Obținere

Sulfur, selenul și telurul se găsesc în natură atît în stare liberă (nativă) cît și sub formă de combinații.

În stare nativă, sulfurul s-a format mai ales în regiunile vulcanice. El poate rezulta și pe baza unor reacții de oxidare a hidrogenului sulfurat. În stare nativă, el este amestecat cu reci calcarease, ghips, nisip etc.

Cantități mari de sulf există sub formă combinată, în principal sub formă de sulfuri metalice : FeS_2 (pirită), ZnS (blendă), PbS (galenă), Sb_2S_3 (stibină), MnS (millerită), MoS_2 (molibdenită), HgS (cinabru), Cu_2S (calcozină), $Cu_2S.Fe_2S_3$ (calcopirită) etc. și sulfati , ca de exemplu : $CaSO_4.2H_2O$ (ghips), $BaSO_4$ (baritina), $PbSO_4$ (anglezitul) etc.

Selenul nativ însoțește sulful vulcanic și sedimentar care predomină, însă, ca proporție în raport cu Se. Sub formă de compuși, el se întâlnește în selenuri metalice ca $(Ag,Cu)_2Se$ - eucairită, $(Ag,Cu,Tl)_2Se$ - crookesită, sau Cu_2Se - berzelianită.

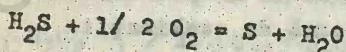
Telurul, mai rar întâlnit liber, apare frecvent sub formă de telururi și sulfotelururi: Be_2Te_3 - telurebismutită, Bi_3TeS - joseită, $AgTe$ - empresită, $(Ag,Au)Te_2$ - silvanită și chiar și compuși oxigenați (TeO_2 , $FeTeO_4$).

Obținere. Cele 3 elemente se pot obține fie prin metode fizice fie prin metode chimice.

Sulful, se obține din zăcămintele native prin mai multe variante. Una din variante constă în separarea sa din rocile care îl conțin prin topire. Pentru purificare, acesta se distilă în retorte din fontă. Vaporii de sulf sint condusi în camere reci în care se condensează.

În zonele în care sulful elementar se află la adâncimi de 150-200 m (SUA), extracția sulfului se face prin procedeul Frasch (1903-1906) sau metoda sondelor a cărui schiță este redată în fig. 2.3 (cap.2.1.) În principiu, metoda se bazează pe o extracție a sulfului prin emulsionare cu vaporii de apă supraîncălziți.

O altă variantă de obținere a sulfului folosește ca sursă unele gaze naturale și industriale (procedeul Claus). Astfel, metanul, din unele regiuni, conține H_2S ; același component poate fi conținut și într-o serie de gaze industriale (de cocserie, de rafinare). Din aceste gaze, hidrogenul sulfurat se separă prin dizolvare în anumiți solvenți, de exemplu, în baze slabe cu care formează săruri, la rece. Apoi, soluția acestor săruri este încălzită și din ea se degajă H_2S . În continuare, H_2S este oxidat în aer până la sulf elementar (în prezența bauxitei naturale drept catalizator):



Căldura de reacție este suficientă pentru a menține sistemul la temperatura optimă (cca 500°C). Ulterior, sulful se purifică prin metode adecvate.

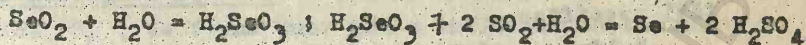
Selenul se obține din nămolul camerelor de plumb din industria acidului sulfuric, din depozitele camerelor de desprăfuire ale cuptoarelor de pirite și sulf, din nămolurile anodice ce rezultă la rafinarea electrolitică a cuprului, sau prin tratarea altor minerale. În principiu, extragerea selenului constă în realizarea etapelor:

- oxidarea selenului la acid selenos sau seleniți solubili

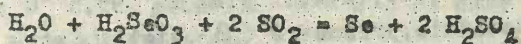
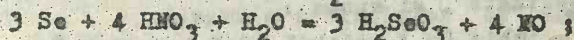
- reducerea acidului selenos (ic) sau a seleniților cu SO_2 sau sulfiți alcalini, cărbune de lemn etc.

-purificarea selenului prin distilare.

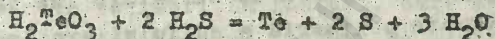
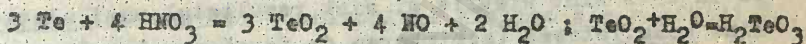
De exemplu, în procesul de fabricare a H_2SO_4 , se realizează procesele :



În urma reducerii cu SO_2 , se obține un glan de selen care este tratat apoi cu oxidanți ca : apă regală, amestec sulfonitric, eluat de potasiu și carbonat de potasiu. Acidul selenos sau selenic care se obține este redus cu SO_2 :

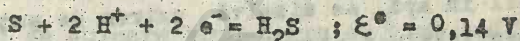


Telurul se obține, de asemenea, din nămolul de la fabricarea acidului sulfuric. De data aceasta, prin prăjirea nămolului, telurul rămâne în reziduu din care se oxidează cu HNO_3 la TeO_2 și, în final, dioxidul de telur se reduce cu SO_2 sau H_2S :

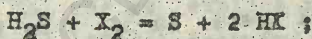


Obținerea sulfului în laborator

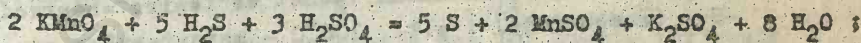
În laborator, sulful se poate obține ușor prin oxidarea S^{2-} la S^0 . Potențialul standard redox, în transformarea :



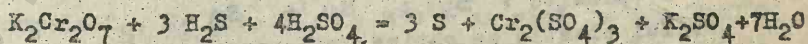
indică un caracter puternic reducător pentru H_2S și deci posibilitatea oxidării sale cu o serie de substanțe, ca de exemplu: halogeni, HNO_3 , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ etc. În astfel de reacții, are loc oxidarea ionului S^{2-} la sulf elementar :



$3 \text{H}_2\text{S} + 2 \text{HNO}_3 = 3 \text{S} + 2 \text{NO} + 4 \text{H}_2\text{O}$ (cu acid azotic fumant, oxidarea decurge cu formarea H_2SO_4) ;

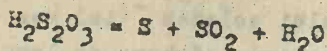


cu $\text{H}_2\text{S}_{(\text{sol})}$ și soluție diluată de permanganat de potasiu, poate avea loc și reacția : $2 \text{KMnO}_4 + 3 \text{H}_2\text{S} = 3 \text{S} + 2 \text{MnO}_2 + 2 \text{KOH} + 2 \text{H}_2\text{O} ;$



Se poate apela și la descompunerea tiosulfatului de sodiu cu HCl :





8.3.2. Proprietățile fizice ale S, Se și Te

În condiții obișnuite, sulful se află în stare solidă - cristalizată sau amorfă, de culoare galbenă. În stare solidă, el este susceptibil de a exista în forme diverse și distincte, cu proprietăți specifice.

Sulful cristalizat se remarcă prin fenomenul alotropiei prezintă, astfel, mai multe forme alotrope (polimerice). La temperaturi mai mici decât punctul de topire, sulful cristalizează în mai multe forme polimerice dintre care două: S_α și S_β sunt cele mai importante, și anume:

- sulful rombic (α), stabil până la $95,5^\circ\text{C}$;
- sulful monoclinic, prismatic (β), stabil între $95,5^\circ\text{C}$ și punctul său de topire ($119,2^\circ\text{C}$). Transformarea $S_\alpha \rightleftharpoons S_\beta$ este reversibilă și are loc la $95,5^\circ\text{C}$ (însoțită, în sensul reacției directe, de o ușoară degajare de căldură).

Cele două forme alotrope au fiecare un domeniu de temperatură în care sunt stabile și sunt rezultatul unei alotropii cristaline enantiotropă (schimbarea de formă are loc în ambele sensuri). Această transformare polimerică a sulfului are loc în timp de ore sau zile - nu este instantanee.

Sulful rombic (α) are densitatea $d=2,06$; conduce foarte puțin căldura și curentul electric (izolator), este diamagnetic. Este insolubil în apă, se dizolvă extrem de puțin în alcool, eter și terebentină; mai ușor, se dizolvă în benzen și petrol și mult mai bine în CS_2 și S_2Cl_2 . Fiecare de sulf constă mai ales din S rombic; punct de topire = $112,8^\circ\text{C}$.

Sulful monoclinic (β), cu $d=1,957$, are o rezistivitate mare și se aseamănă, prin proprietăți, cu celaltă formă a sulfului, S_α . La temperatura obișnuită trece în S_α ; se topește la 119°C .

Dintre celelalte forme de sulf solid, se mai notează:

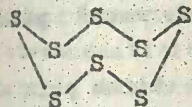
- S_γ (monoclinic gernez); metastabil cu p.t. = $116,8^\circ\text{C}$;
- S_γ' (monoclinic muthmann); punct de topire = neprecizat;
- S_ρ (romboedric); p.t. 100°C - metastabil;
- S_θ , S_ϵ , S_μ - respectiv tetragonal, rombic și hexagonal;
- S amorf: S_λ și S_μ ;
- S - plasitic: S_π ; S_μ + S_λ .

Sulful plastic se obține prin scurgerea în apă a sulfului topit și încălzit la 250°C . Proaspăt preparat, sulful plastic, sub forma unor fire, poate fi întins până la o lungime de 10 ori mai mare decât cea sub care se obține. Lăsat liber, el revine

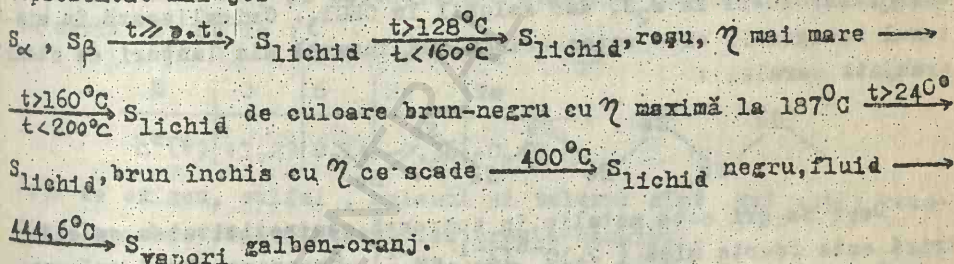
la lungimea inițială- ea și cauciucul nevulcanizat (elastomeri). Sulful plastic este o formă termodinamic nestabilă ; în timp, el se transformă în S reabic.

Din amestecuri de soluții alcoolice de sulf - apă, se obține sulf coloidal.

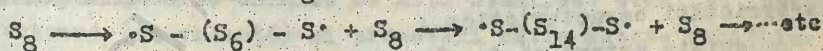
Structura moleculei de sulf. Formele de S_8 și S_8 conțin molecule octatomice, S_8 , de forma unor inele (moleculă cu atomi în ciclu) cu atomii orînduiți cîte 4, în două planuri paralele, lungimea legăturii SS, $d=2,06 \text{ \AA}$ iar unghiul dintre legături este de 105° . Mărima acestui unghi dovedește un oarecare grad de hibridizare a orbitalilor de legătură, iar legăturile S - S, se pare că au și un anumit caracter de dublă legătură.



Prin topirea sulfurului, se obține un lichid galben, transparent și mobil. Este starea de sulf lichid. La încălzire în continuare, au loc o serie de transformări în S topit, evidențiate ușor prin culoare și vîscozitate. Aceste transformări au la bază modificări la nivelul molecular. Astfel, moleculele ciclice ale sulfurului, S_8 , se deschid și trec în polimeri, în lanțuri, care se rup apoi la temperaturi mai ridicate. Este un fenomen de aletrepie dinamică, reprezentat mai jos :



Modificările de mai sus se explică pe baza unor ruperi și reasociări de fragmente. Astfel, începînd cu domeniul $128-160^\circ C$, încep să se deschidă ciclurile S_8 și să se formeze polimeri înalți :

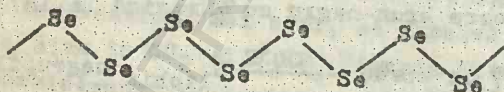


La $187^\circ C$, se obțin catene ce conțin cca 10^5 atomi, iar peste $200^\circ C$, se rup catenele deschise- se micșorează lungimea medie a acestora. La temperatura de fierbere și peste ea, apare un echilibru între formele $S_8, S_6, \dots S_2$. La $850^\circ C$ și pînă la cca $2000^\circ C$, predomină forma diatomică, S_2 - paramagnetică ca și O_2 . Vaporii de sulf, cu densitate mare, sînt intens colorați în roșu.

Selenul, un element semimetalic, prezintă două forme amorfe

și trei forme cristalinizate. El există ca Se_8 , Se_6 , ... Se_2 , Se (lanțuri). Selenul amorf roșu se obține ca produs intermediar la prepararea Se prin reacții chimice în soluție apoasă. Este puțin solubil în S_2C , ușor solubil în oxidul selenului și are proprietăți semiconductoare. Selenul amorf se transformă în Se metalic la $100^\circ C$, fiind total. Selenul amorf negru sau sticleos se formează la răcirea bruscă a Se topit, în apă rece. Este constituit din cicluri hexamere orînduite în lanțuri care formează pătură paralele (polimer).

Selenul cristalizat roșu, formele α și β se obține prin cristalizarea Se- amorf, roșu, dintr-o soluție de S_2C ; în aceste condiții forma stabilă este cea α . La evaporarea soluției sub $72^\circ C$, se obține forma α ; peste această temperatură se obține forma β , cu proprietăți nemetalice. Structura cristalină a celor două forme conștin din molecule Se_8 . Ambele forme sînt metastabile; încălzite și apoi răcite lent, se transformă în Se -cenugiu, forma cea mai stabilă. Selenul -gri, metalic, se formează prin încălzirea celorlalte forme la $100-200^\circ C$. La condensare, vaporii de Se trec în această formă metalică, dacă ei sînt răciți deasupra temperaturii de $200^\circ C$. Este forma cea mai stabilă a Se, cu p.t. = $220^\circ C$, $d=4,8$, insolubil în S_2C , dar solubil în $CHCl_3$. Cristalizează în sistemul hexagonal, cu o rețea cristalină formată din lanțuri de atomi aranjate paralel:



Deși Se-gri este metalic, în aparență, conductivitatea sa electrică este foarte mică ($2 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}, cm^{-1}$). Ea crește însă de aproximativ 1000 de ori cînd Se este supus radiației luminoase. În natură există Se metalic; toate celelalte forme se transformă în Se gri, prin încălzire pînă la cea $200^\circ C$. Selenul metalic posedă două proprietăți caracteristice:

- emisie puternică de electroni sub acțiunea luminii;
 - fotconductivitate, adică creșterea enormă a conductivității electrice prin expunere la lumină (caracteristică metalelor).
- El este considerat un semiconductor de tip p. Pe această proprietate se bazează construcția celulelor fotoelectrice.

Selenul -gri (cenugiu) este de fapt forma de Se-gri metalic. Încălzit la temperatura de topire, se obține Se lichid, roșu-brun, format din lanțuri lungi de atomi de selen. La $685^\circ C$, se obțin vaporii de selen de culoare galbenă - roșu închis, care la $900^\circ C$ con-

în speciile de Se_2 iar la 2000°C - Se monatomic.

Telurul, cu proprietăți mai curînd metalice, prezintă o formă cristalină și o formă amorfă. Telurul amorf se obține prin reducerea TeO_2 cu SO_2 . Telurul cristalizat are proprietăți metalice și se poate prezenta sub două forme enantiomerice. Cristalele sale sînt compuse din lanțuri în spirală de atomi de Te - formă ce corespunde Se-gri, metalic, cu care Te formează serii de soluții solide continue. Se topesc la 452°C și fierbe la 1390°C . Este diamagnetic, insolubil în majoritatea solvenților. Telurul are o fotoconductivitate mică la temperatura obișnuită și suficient de mare la temperaturi mai joase. ; el este un semiconductor. Banda de energie interzisă, dintre banda de valență și cea de conducție este de cca $0,34$ eV. La temperaturi joase se comportă drept un semiconductor extrinsec de tip p ; în intervalul $-40^\circ\text{C} - 230^\circ\text{C}$, este de tip n , iar peste 230°C , redevine semiconductor de tip p.

8.3.3. Proprietățile chimice ale S, Se și Te

În seria S, Se, Te, electronegativitatea acestor elemente (mult mai mică decît cea a oxigenului - 3,5) scade de la 2,5 la 2,4 respectiv 2,1. De altfel, sulfurul este un nemetal tipic, el urînd ca electronegativitate după o parte din halogeni, oxigen și azot. În mod asemănător, și potențialele standard de electrod scad mult în seria S Se Te :

$$\text{E} + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{E}$$

E	O	S	Se	Te
$E^\circ(\text{V})$	+1,23	0,14	-0,36	-0,69

Față de oxigen, sulfurul, selenul și telurul sînt mai puțin reactivi la cald, reactivitatea lor crește sensibil.

Capacitatea oxidantă scade în serie $\text{S} > \text{Se} > \text{Te}$; în același sens, crește însă caracterul reducător.

Datorită orbitalilor d de pe stratul de valență, la S, Se și Te, în interacțiunile chimice cu alți atomi, pot avea loc decuplări de electroni (de valență) și promovări către aceste orbitale. Se realizează astfel compuși cu legături σ , în număr de maximum 6. Astfel starea maximă de oxidare și hibridizare a atomilor lor este +VI ce corespunde unei hibridizări sp^3d^2 . Pe lângă legături σ , acestea mai pot forma și legături π . În această privință se pot face următoarele remarci și anume :

- la sulf se întîlnesc frecvent legăturile π_d , în stările înalte de oxidare (valență); este probabil ca și în stările de valență digonală și trigonală să se stabilească astfel de legă-

turi. În mod sigur formarea, la sulf, de legături π , este puțin probabilă.

- la atomii de Se și Te, alături de legăturile σ , cele de tip π sînt mult mai slabe ;

- la atomul de sulf, datele chimice arată că perechea de electroni $3s^2$ nu se comportă ca o pereche inertă, în timp ce la Se, aceeași pereche de electroni din $4s^2$ și în mod deosebit la Te - se pot comporta ca perechi inerte. Acesta este de altfel și motivul pentru care stabilitatea stării de oxidare +VI, scade odată cu creșterea numărului atomic al elementului.

Pe baza celor de mai sus, se poate conchide că cele 3 elemente au, în general, proprietăți chimice asemănătoare - punctate, însă de unele aspecte particulare.

Proprietățile oxidante ale acestor elemente, care scad mult la trecerea $S \gg Se > Te$, se evidențiază în reacții cu nemetalele și abelectronegative, cu metalele și cu alți reducători.

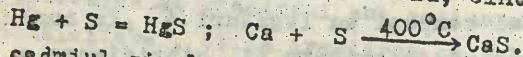
Sulfă se combină, practic, în diferite condiții, cu aproape toate elementele chimice (cu excepția N, Au, Pt). Toate reacțiile cu S_8 necesită deschiderea ciclului. De aceea, o serie de reacții pot fi considerate ca un atac nucleofil la legătura $\dots S - S \dots$

Proprietățile oxidante ale sulfului se manifestă în reacții de tipul :

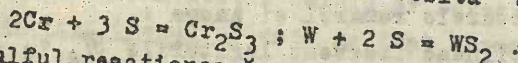
- $S + H_2 \rightleftharpoons H_2S$; reacția este lentă și are loc la cea $300^\circ C$;

- la temperaturi diferite, sulful se combină cu P, As, Sb, C, Si cu formarea compusilor binari corespunzători, sulfuri (P_4S_3 , P_4S_5 , P_4S_7 , P_4S_{10}), As_4S_4 , As_2S_5 .. Sb_2S_3 , Sb_2S_5 , Bi_2S_3 . Cu carbonul, la temperaturi înalte, sulful formează printre alte combinații, și sulfura de carbon, S_2C - un compus endoterm și inflamabil. Cu borul, reacționează cu formare de B_2S_3 (la $1200^\circ C$) ;

- sulful reacționează cu majoritatea metalelor cu formare de sulfuri metalice. Astfel, cu Li, Na, K, Cu, Ag, Hg, reacțiile au loc prin simplu contact și mai ușor la cald, cînd au loc procese exoterme :

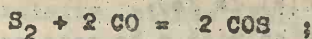


Magneziul, zincul, cadmiul și aluminiul reacționează prin amorsarea amestecului de reacție într-un punct. Cu metalele tranzitionale ca : W, Cr, U, Fe, Co, Ni, reacțiile necesită temperaturi ridicate:



- sulful reacționează, ca oxidant, și cu o serie de substanțe compuse cu caracter reducător, ca de exemplu : HI, CO, Na_2S etc.

$S_{\text{solid}} + 2 HI_{\text{gas}} = H_2S_{\text{gas}} + I_2 \text{ solid}$; reacția poate avea loc și în soluție concentrată de HI ;



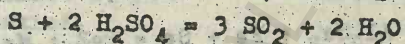
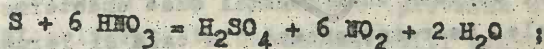
Față de Oxidanți energici, sulfurul se comportă ca reducător. De exemplu, sulfurul reduce, în diferite condiții de reacție, o serie de oxidanți ca : halogeni, oxigen, HNO_3 , H_2SO_4 , $K_2Cr_2O_7$ etc. Unele din aceste reacții, prezintă și importanță practică.

Astfel, sulfurul reacționează cu halogenii (F_2, Cl_2, Br_2) dând halogenuri covalente ; cu fluorul, reacția are loc la rece când se fermează, în principal SF_6 : $S + 3 F_2 = SF_6$. Pe lângă aceasta, se pot forma și halogenuri inferioare ; reacția are loc cu flacăra. Cu ceilalți halogeni, reacția necesită încălzire .

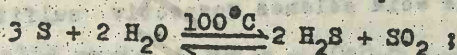
Sulfurul arde în aer sau oxigen , cu flacăra albastră, cu formare de dioxid de sulf :

$S + O_2 = SO_2$; în aer sulfurul se aprinde la $360^\circ C$ iar în oxigen , la $280^\circ C$.

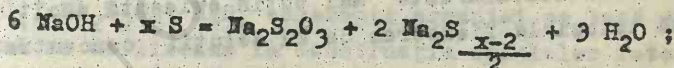
Reacția de oxidare a sulfurului de către HNO_3 și H_2SO_4 are loc la cald :



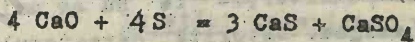
Deoarece sulfurul se comportă ca un "amfolit redox", el poate disproporționa în prezența unor reactanți adecvați cum sînt : H_2O , NaOH, unii oxizi metalici etc (Reacțiile au loc la cald :



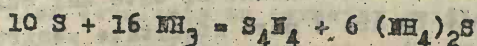
$6 NaOH + 3 S \rightleftharpoons 2 Na_2S + Na_2SO_3 + 3 H_2O$; în prezența unui exces de sulf, se formează tiosulfuri și polisulfuri:



Sulfurul topit se combină cu unii oxizi metalici la $150-200^\circ C$, fiind se formează sulfuri metalice și SO_2 . Cu oxizii alcalini și alcalino-pământoși, disproporționarea conduce la sulfuri (alături de sulfuri) :



Prin acțiunea sulfurului asupra amoniacului lichid, se formează, alături de sulfura de amoniu, și tetrasetura de tetrasulf :



Proprietățile chimice ale selenului și telurului se aseamănă cu cele ale sulfului, cu precizarea că la aceștia, predomina caracterul reducător (în special la Te).

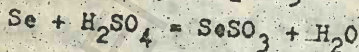
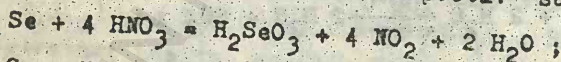
Astfel, deși comportarea chimică a Se este asemănătoare cu cea a sulfului, metodele de obținere și stabilitatea compuşilor Se, diferă deseori față de cei ai sulfului. Comparativ, cu sulf la Se se manifestă o afinitate crescută față de hidrogen și una mai redusă față de oxigen. Aceasta se regăsește și în proprietățile compuşilor corespunzători. De exemplu, dacă SO_2 este o moleculă plană (în stare gazoasă), SeO_2 are o structură în lanț (cristale) și manifestă un caracter reducător mai slab decât SO_2 . Majoritatea compuşilor cu selen comportă o hibridizare tetraedrică (și mai puțin digonală sau trigonală). Starea ^{maximă} de oxidare este +VI, corespunzătoare hibridizării octaedrice sp^3d^2 , dar compuşii corespunzători sînt mai puțin stabili decât la S(+VI).

Arderea selenului în oxigen și halogeni (F_2, Cl_2) conduce la formarea SeO_2 respectiv halogenuri ($\text{SeF}_6, \text{SeF}_4, \text{SeCl}_4$). Ozonul oxidează Se, în prezența umidității, cu formare de acid selenic, H_2SeO_4 .

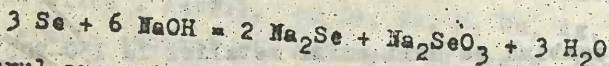
Hidrogenul seleniat, H_2Se , se formează prin sinteză din elemente, la cald, conform unei reacții slab endoterme.

Cu metalele, Se reacționează la cald și formează selenuri metalice: $2 \text{Al} + 3 \text{Se} = \text{Al}_2\text{Se}_3$; $\text{Fe} + \text{Se} = \text{FeS}$; $\text{Mg} + \text{Se} = \text{MgSe}$.

În mod asemănător, se formează selenurile de sodiu: $\text{Na}_2\text{Se}, \text{Na}_2\text{Se}_2$ și poliselenuri Na_2Se_x , cu $x = 3, 4, 5$ și 6. Prin oxidare cu HNO_3 sau H_2SO_4 , se obține acid selenos respectiv sulfat de selen:

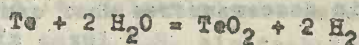


Disproporționarea selenului este mai puțin evidentă decât la S. Ea se manifestă totuși la fierberea Se cu soluții concentrate de NaOH :

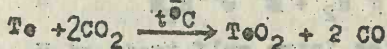


Telurul are o tendință mai scăzută decât Se și S pentru stări de valență digonale sau trigonale. Compuşii comuni ai Te corespund hibridizării tetraedrice. Surprinzător, la Te nu se mai observă scăderea afinității pentru oxigen. Datorită caracterului electro-negativ mai slab, compuşii cu Te(+IV) manifestă caracter amfoter iar Te însuși formează aliaje cu metalele. El este mai curînd un reducător. Pe această bază, Te are o mare afinitate pentru oxigen, halogeni și metale și o afinitate mai mică pentru alte nemetale.

Astfel, hidrogenul telurat, H_2Te , se formează numai la temperaturi ridicate, în timp ce cu halogenii, formarea compuşilor decurge în condiții relativ blinde (TeF_6 , $TeCl_4$, $TeBr_4$, TeI_4 , TeI_2). Telurile metalice se formează, de regulă, prin aprinderea amestecului de reacție (Al_2Te_3 , $ZnTe$, Na_2Te etc). Proaspăt precipitat, telurul este atacat de apă la $50^\circ C$, conform reacției :



Apa oxigenată oxidează telurul la acid teluric, iar acidul sulfuric concentrat, la sulfid de telur. Reduce, la $400^\circ C$, dioxidul de carbon, cu formare de TeO_2 :



Prin dizolvare în soluții apoase de hidroxizi alcalini, telurul disproporționează după schema de la sulf și selen.

8.3.4. Proprietăți fiziologice, întrebuintări

Sulful este un component indispensabil proteinelor din celule vii. Ingerat în cantități mari (10-20 g) pe cale bucală, este otrăvitor, cu simptome de tipul : inflamarea gâtului, miros de H_2S , dureri de cap, stomac etc. Unguentele ce conțin sulf, cu acțiune depilatoare, folosite timp îndelungat, provoacă otrăviri specifice hidrogenului sulfurat. De asemenea, mulți compuşii cu sulf prezintă acțiune toxică.

Selenul, compuşii săi (H_2Se , selenuri metalice, seleniții solubili) sînt produși toxici și necesită precauții deosebite la manipularea lor. La fel se comportă și Te și majoritatea compuşilor cu Te .

Pe de altă parte, S , Se și Te sînt utilizați pe scară largă, ca atare și sub formă de compuşii. De exemplu, sulful se folosește la fabricarea acidului sulfuric și a altor compuşii ca CS_2 , SO_2 , $Na_2S_2O_4$, $Na_2S_2O_3$, HgS , coloranți organici pe bază de sulf etc. Selenul se utilizează la construcția celulelor fotoelectrice, a redresoarelor cu Fe și Se etc. Telurul este un component de aliere în fontele sau al unor materiale ($PbTe$) pentru obținerea tranzistorilor. Compuşii cu Te manifestă deseori acțiune catalitică.

8.3.5. Combinațiile sulfului, selenului și telurului în stări de oxidare negative (-I, -II). Combinații cu hidrogenul. Săruri

În stările de oxidare negative, se cunosc compuşii de tipul hidrurilor covalente cu caracter acid, H_2E_x , cu $x=1...8$, de la care derivă și sărurile respective (sulfuri, selenuri, telururi).

8.3.5.1. Hidruri simple de tip H_2E

Hidrurile simple de tip H_2E se referă la următorii compuşii cu hidrogenul : H_2S - acidul sulfhidric sau hidrogenul sulfurat); H_2Se (acidul selenhidric sau hidrogenul selenat) şi H_2Te - acidul telurhidric sau hidrogenul telurat.

În natură, apare H_2S în zonele vulcanice şi în apele sulfuroase. Mai poate rezulta şi prin descompunerea unor compuşii organici.

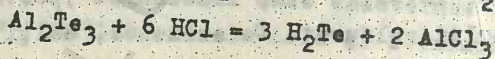
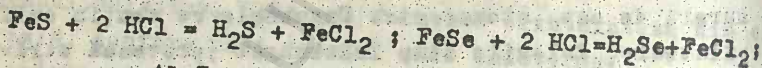
8.3.5.1.1. Metode de obţinere

Compuşii H_2E se obţin prin mai multe metode .

Sinteza din elemente : $H_2 + E \rightleftharpoons H_2E$

În cazul H_2S , reacţia are loc între sulf topit şi H_2 , la cca $400^\circ C$ conform unei transformări exoterme. Reacţia directă este favorizată de creşterea presiunii şi scăderea temperaturii. Formarea H_2Se şi H_2Te are loc la temperaturi mai ridicate, pe baza unor reacţii endoterme. Sinteza din elemente nu prezintă aplicaţii practice.

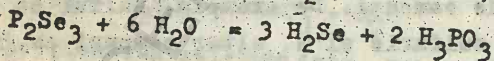
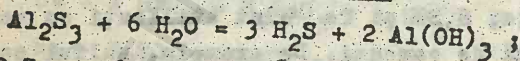
Acţiunea acizilor asupra sărurilor. Acizii mai tari decât H_2E deplasează pe aceştia din urmă din sărurile lor (sulfuri, selenuri şi telururi) :



În laborator, H_2S se obţine pe baza acestui principiu, cu ajutorul aparatului Kipp.

Reacţia de reducere a E cu HI_{gaz} : $E + 2 HI = H_2E + I_2$; procedeul este avantajos în cazul S şi Se.

Reacţii de hidroliză a sărurilor :



8.3.5.1.2. Proprietăţi fizice, Structură moleculară

În condiţii normale, compuşii se găsesc în stare gazoasă ; sînt incolori, au miros neplăcut, puternic toxic.

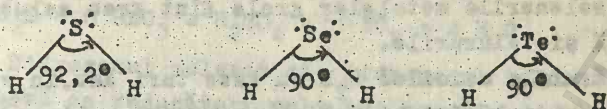
Hidrogenul sulfurat este o combinaţie slab exotermă, solubilă în apă; soluţia sa saturată conţine, la $20^\circ C$, 2,67 l H_2S / 1 apă. Este o moleculară polară, cu $\mu = 1,045$ D şi proprietăţi diamagnetice. Este mai greu decât aerul, are p.t. = $-83^\circ C$ şi p.f. = $-60,2^\circ C$.

Hidrogenul selenat, H_2Se , o combinaţie endotermă, mai toxic decât H_2S , se dizolvă mai bine în apă, deşi molecula sa are un moment dipolar mai mic ($\mu = 0,24$ D).

Hidrogenul telurat, H_2Te , cel mai puţin stabil (şi cel mai en-

determ compus) se descompune ușor în elemente. Se caracterizează prin puncte de tranziție mult mai ridicate (p.t. = -4°C ; p.f. = -51°C).

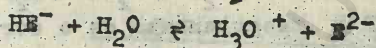
Studiile de structură au arătat că moleculele H_2E nu sînt liniare ci unghiulare, cu distanțe de legătură și unghiuri de legătură variabile. Moleculele nu se asociază prin punți de hidrogen ; chiar și în cazul H_2S , ele trebuie să fie foarte slabe :



Lungimile legăturilor E - H sînt : 1,34 Å, 1,60 Å și respectiv 1,69 Å.

8.3.5.1.3. Proprietăți chimice

Proprietăți acide-bazice (Brönsted). Hidrurile H_2E , cu legături covalente, polare, prezintă caracter acid. Ele sînt acizi diprotici slabi, deoarece la dizolvare în apă, dau procese de ionizare :



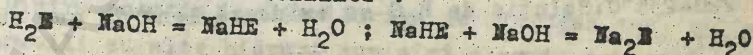
Tăria acizilor crește în seria $\text{H}_2\text{S} < \text{H}_2\text{Se} < \text{H}_2\text{Te}$ în prima treaptă de disociere, acizii sînt mai tari, așa cum ne indică și valorile constantelor de ionizare (aciditate) : tabelul 8.5.

Tabelul 8.5. Constante de aciditate pentru speciile H_2E

Acidul	K_1	K_2
H_2S	$0,79 \cdot 10^{-7}$	$3,63 \cdot 10^{-13}$
H_2Se	$1,3^0 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-15}$
H_2Te	$2,27 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-10}$

Așa dar, H_2S este acidul cel mai slab, iar H_2Te - cel mai tare.

Ca acizi diprotici, se neutralizează în trepte și prezintă reacțiile generale ale acizilor :



Astfel, ei sînt deplasați din săruri de către acizi mai tari și reacționează cu metale active, oxizi metalici și baze. De exemplu, H_2S reacționează cu Na și K, la rece ; la cald, ele se aprind. Între $500-600^{\circ}\text{C}$, el dă cu cupru metalic o sulfură de cupru, CuS , dar peste acesată temperatură se formează Cu_2S :



La temperatură mai înaltă, reacționează și cu Sb, Bi, Mn, Hg, Zn.

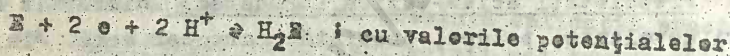
Hidracizii H_2E dau săruri acide și neutre : sulfuri, selenuri și telururi acide și neutre : M^IHS , M^IHSa , M^IHTe , $M_2^I S$, $M_2^I Sa$, $M_2^I Te$.

Sulfurile metalelor alcaline, alcaline-pămîntoase, precum și cele acide sînt solubile în apă. Celelalte sulfuri sînt greu solubile și prezintă importanță în chimia analitică în identificarea cationilor și analiza lor cantitativă.

Selenurile alcaline sînt înclere și ușor solubile în apă. Ca și sulfurile, selenurile metalelor grele sînt greu solubile. La fel se comportă și telururile.

În general, sărurile acizilor H_2E cu baze tari dau, în soluție apoasă, procese de hidroliză ; hidroliza avansează mult o dată cu fierberea soluțiilor.

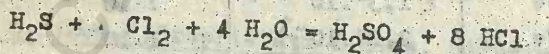
Proprietăți redox. Din acest punct de vedere, compuşii H_2E prezintă caracter reducător pronunțat, corelat cu valorile mici ale potențialelor normale asociate cuplurilor :



$E^\circ = +0,14 \text{ V}, -0,40 \text{ V}$ și respectiv $-0,72 \text{ V}$. Astfel, caracterul reducător se accentuează în seria : $H_2S < H_2Se < H_2Te$.

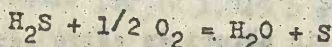
Ca reducători, compuşii H_2E reacționează cu o serie de oxidanți, mai slabi sau mai energici ca : halogeni, oxigen, compuşii cu caracter oxidant (M^IClO , M^IBrO_3 , KIO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 , HNO_2 etc. Principalele reacții de oxidare ale H_2S se referă la următoarele :

- H_2S gazos și uscat arde într-o atmosferă de F_2 cu flacără albastră : $2 H_2S + F_2 = 4 HF + S_2F_2$; cu clorul, în stare gazoasă, se obține, alături de HCl , SCl_2 sau S (cînd se utilizează catalizator de tipul Al_2O_3). În soluție apoasă, reacția cu clorul conduce la formarea acidului sulfuric :

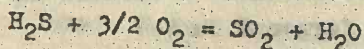


Bromul reacționează la fel în timp ce iodul formează HI numai în prezența umidității :

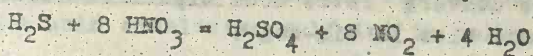
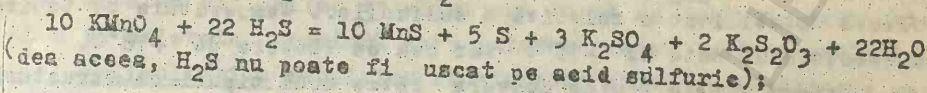
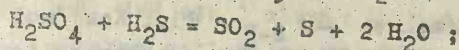
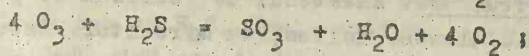
- Hidrogenul sulfurat gazos arde în aer ; temperatura de aprindere : $220-235^\circ C$. Soluția de H_2S se oxidează lent în aer cu separare de sulf :



Oxidarea este mult mai rapidă, sub acțiunea halogenilor, apei oxigenate, acidului azotic sau sulfuric. La temperaturi mai ridicate și în prezența unui exces de oxigen, se obține SO_2 :



Oxigenul atomic, ozonul, acidul sulfuric și acidul azotic oxidează hidrogenul sulfurat la SO_2 sau SO_3 :



Hidrogenul selenat și hidrogenul telurat, H_2Se și H_2Te , reacționează ca reducători mult mai energici decât H_2S . Astfel, H_2Se se aprinde la contactul cu HNO_3 . De foarte multe ori, reacția de oxidare a H_2Se este autocatalizată de Se format în prealabil.

Hidrogenul telurat, cel mai reducător, se oxidează de regulă la TeO_2 sau la acid ortoteluric, H_6TeO_6 .

Din punct de vedere al teoriei lui Lewis, anionii H^{2-} , din soluțiile acizilor corespunzători, dar în special din sărurile lor, manifestă proprietăți de baze Lewis, deci de ligand, formând combinații complexe cu liganzi S-donori.

8.3.5.2. Hidruri de tipul polisulfurilor de hidrogen, H_2E_x .

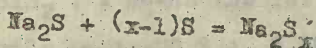
Acești compuși conțin catene - E - E - a căror stabilitate scade în seria $\text{S} > \text{Se} > \text{Te}$. Ei sînt caracteristici sulfurului deși stabilitatea lor nu este deosebită. În cazul sulfurului, x are valorile 2, 3, ..., 8 la Se și Te, el nu depășește valoarea 7.

În cazul sulfurului, se cunosc 5 clase de compuși ce conțin lanțuri de atomi de sulf și anume :

- $\text{H} - \text{S}_x - \text{H}$: polisulfuri de hidrogen sau sulfanii ;
- polisulfuri metalice : CaS_n ;
- dihalogenuri de disulf : S_2X_2 ;
- acizi politionici : $\text{HO}_3\text{S} - \text{S}_n - \text{SO}_3\text{H}$; ionul ditionit $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ și ionul metabisulfat, $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$;
- alchil - și aril-polisulfuri.

Dintre aceștia, polisulfurile de hidrogen sau sulfanii, sînt comparabili cu alte hidruri cum sînt alcanii, germanii, boranii etc.

Obținere. Sulfanii se obțin prin dizolvarea sulfurului în soluții apoase de sulfuri alcaline :



În continuare, soluția de polisulfură este turnată în HCl conc. la rece. Se depune, din soluție, un ulei galben-pal constituit dintr-un

amestec de acizi de tipul sulfanilor. Prin distilare, la presiune redusă, se separă fracțiuni volatile de compoziție H_2S_n cu $n=2...5$.

Proprietăți fizice. Structură. Amestecul de sulfani se prezintă sub forma unui lichid uleios, galben, rău mirositor. Energii de legătură $\Delta H_{S-S} = 63,2$ Kcal/mol și $\Delta H_{S-H} = 83,1$ Kcal/mol reflectă stabilitate relativă a sulfanilor. Temperatura de topire a amestecului este de $-75^\circ C$ iar cea de fierbere de $+78^\circ C$.

Determinările fizice converg către două tipuri de structură:

- una în lanțuri, mai ales în zig-zag ;
- cea de a doua, ramificată , mai probabilă.

Astfel, disulfura de dihidrogen , H_2S_2 - un lichid incolor, lacrimogen, solubil în CS_2 și eter cu $\mu = 1,17$ D, prezintă o structură asemănătoare cu cea a apei oxigenate ; unghiul diedru este de 90° iar cel $HSS = 95^\circ$ - distanța d_{S-S} fiind de $2,05 \text{ \AA}$.

Proprietăți chimice. Sulfanii dau o serie de reacții comune cu cele ale compuşilor oxigenului cu hidrogenul. Astfel, amestecul de sulfani se descompune ușor cu formare de H_2S și S ; agenții oxidanți, lumina, aerul accelerează descompunerea lor. Sînt insolubili în apă și se stabilizează în medii acide. Reacționează cu hidroxizii alcalini cu formare de polisulfuri și H_2S .

Asemenea combinații se cunosc și la Se și Te. Selenurile Na_2Se_2 și Na_2Se_6 derivă de la acidul H_2Se_2 sau $(HSe)_n$. În cazul telurului, politelurilor derivă de la acizii H_2Te_n cu $n=2...7$.

8.3.5.3. Sulfuri și polisulfuri metalice

Dintre sărurile ce derivă din acizii H_2E sau H_2E_n , cele mai importante sînt sulfurile și polisulfurile.

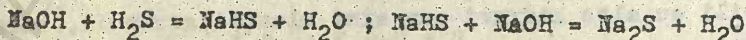
Obținerea și proprietățile sulfurilor

Sulfurile se obțin prin :

- sinteză din elemente : $Fe + S = FeS$; $Hg + S \xrightarrow{+} HgS$

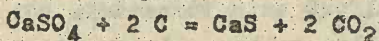
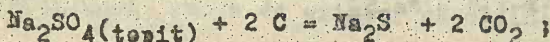
$2 Al(\text{topit}) + S(\text{vap}) = Al_2S_3$; în multe cazuri aceasta este singura posibilitate de obținere a sulfurilor deoarece, în soluție apoasă ele pot hidroliza - cum este și cazul Al_2S_3 ;

- saturarea unei soluții apoase de hidroxid alcalin cu H_2S - utilizată pentru obținerea sulfurilor solubile ale metalelor alcaline :



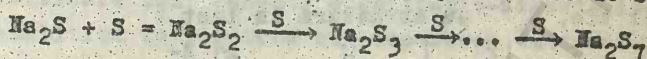
Prin evaporarea soluției , se obține $Na_2S \cdot 9 H_2O$;

- reducerea sulfatilor metalici cu carbon :

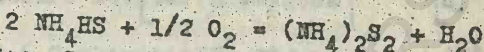


- prin reacții de precipitare : este cazul sulfurilor greu solubile , ale metalelor tranziționale , care se obțin prin tratarea unei sări solubile a metalului respectiv cu o sulfură solubilă sau cu H_2S . Unele sulfuri precipită în mediu acid (CuS , HgS , ZnS , CdS etc) altele în mediu alcalin (FeS , CoS , NiS etc). Precipitarea cationilor metalici sub formă de sulfuri , greu solubile și colorate, prezintă mare interes pentru chimia analitică.

Polisulfurile metalelor alcaline și alcalino-pămîntease se obțin prin dizolvarea sulfului în soluții apoase de sulfuri metalice :



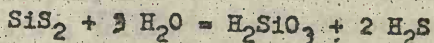
De asemenea , ele se mai obțin și prin oxidarea, cu aer, a sulfurilor acide :



Proprietăți. Sulfurile metalelor alcaline, alcalino-pămîntease și de amoniu, sînt incolore ,iar cele ale metalelor grele, cu unele excepții, sînt colorate și greu solubile în apă. În general, sulfurile metalice dau reacțiile generale ale ionului S^{2-} . Astfel, sulfurile solubile hidrolizează ușor cu formare de H_2S și hidroxid metalic. Din punct de vedere redox, ele prezintă caracter reductător. Polisulfurile sînt colorate (galben- roșu portocaliu). Mai stabile sînt cele inferioare , cu $n = 2...4$. Prin acidulare, se descompun cu formare de H_2S și S . Proprietățile chimice sînt asemănătoare cu cele ale sulfurilor simple.

Structură . Fiind mai slab electronegativ decît oxigenul, sulful generează legături S-metal cu caracter mai covalent decît legătura O-metal din oxizii metalici. În general, însă, se remarcă o serie de trăsături comune pentru cele două clase de compusi (sulfuri și oxizi) după cum urmează.

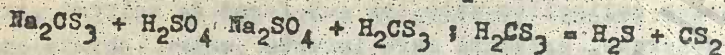
- Ca și oxizii, sulfurile au compoziție variabilă. Printre sulfuri se regăsesc și semiconducteri (Cr_3S , Nb_3S etc) ;
- Sulfurile pot prezenta caracter bazic, amfoter sau acid; această comportare diferită ,se evidențiază în reacțiile de hidroliză (solveliză) și de complexare.
- Sulfurile metalelor din grupa a I-a (ca și oxizii lor) au caracter bazic (datorită hidrolizei) ;
- Sulfurile nemetalelor hidrolizează ușor cu formarea acizilor corespunzători , și sînt numite, prin urmare, ticeanhidride:



-Sulfurile amfotere (ca și oxizii amfoteri) sînt greu solubile în apă, dar unele ,cum sînt cele de $Al(III)$, $Cr(III)$ sînt complet hidrolizate .

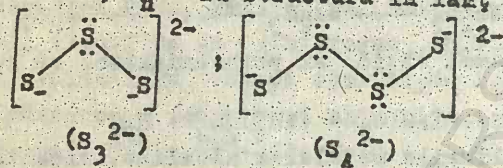
- În interacția dintre sulfurile bazice și acide rezultă tiesăruri : $\text{Na}_2\text{S} + \text{CS}_2 = \text{Na}_2\text{CS}_3$

Tiesărurile sînt săruri ale acizilor ce conțin în locul oxigenului unul sau mai mulți atomi de sulf, numiți tieacizi. Tieacizii sînt nestabili și se descompun în H_2S și sulfuri :



Această descompunere este analoagă cu cea a oxo-acizilor, cînd se obține o anhidridă acidă și apă.

Ionii tie, S_n^{2-} au structură în lanț :



Ionul tritio碳酸, CS_3^{2-} , izoelectronic cu CO_3^{2-} prezintă o structură plană.

Clasificarea sulfurilor metalice și nemetalice

În general, clasificarea sulfurilor (ca și a selenurilor și telururilor) urmează aceeași cale ca și în cazul oxizilor.

O primă clasificare se realizează pe baza naturii rețelei cristaline a acestora, și anume :

a. sulfuri cu rețele ionice - cele ale metalelor din grupele I-A și II-A ;

b. sulfuri cu rețele atomice și rețele atomice în straturi - este cazul sulfurilor de aluminiu, ale metalelor tranzitionale din grupele III-B, IB-B, V-B, VI-B și VII-B ;

c. Sulfuri cu rețele intermediare pînă la rețele metalice - sînt sulfurile celorlalte metale tranzitionale, la care se adaugă cele ale metalelor din grupa a III-A (cu excepția Al), IV-A, Sb, Bi și Po ;

d. sulfuri cu rețele moleculare - sînt combinațiile sulfurului cu nemetalele din grupele III-A VII-A.

Metalele din grupa a I-A formează sulfuri ionice, cu rețele ionice de tipul antifluoritei cu numere de coordinare $\text{M:S} = 8:4$. Sulfurile metalelor din grupa a II-A, de asemenea ionice, dau rețele de tipul NaCl cu coordinația 6:6.

În continuare, începînd cu Al, caracterul parțial covalent al legăturilor din structura sulfurilor metalelor grele, tranzitionale, se manifestă în structurile lor cristaline, foarte variate și, în general, mai puțin compacte. În final, în seria nemetalelor, se realizează rețele moleculare.

O altă clasificare a sulfurilor se face după proprietățile lor acido-bazice, și anume :

- sulfuri acide - la elementele nemetalice din grupele mai mari decât III-A (C, Si, Ge, P, As(V), Sb(V)) cît și la metalele tranziționale în stări înalte de oxidare ;
 - sulfuri amfotere - la Sn, As, Sb, Mo(IV) ;
 - sulfuri bazice - la metalele tranziționale în stări joase de oxidare (+I, +II) cît și la Cu, Ag, Au, Zn.
- Această clasificare își găsește o aplicație foarte importantă în chimia analitică în legătură cu separarea cationilor din grupa hidrogenului sulfurat pe baza diferenței de bazicitate a sulfurilor corespunzătoare acestor elemente.

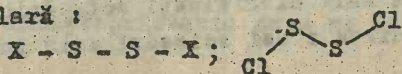
8.3.6. Combinațiile sulfului cu halogenii

Combinațiile sulfului (selenului și telurului) cu halogenii pot fi considerate ca halogenuri covalente ale sulfului (selenului și telurului). Ele sînt de mai multe tipuri, așa cum rezultă din tabelul de mai jos .

Element	Tip general	Fluoruri	Cloruri	Bromuri	Ioduri
S	S_2X_2	S_2F_2	S_2Cl_2	S_2Br_2	-
	SX_2	SF_2	SCl_2	-	-
	SX_4	SF_4	SCl_4	-	-
	S_2X_{10}	S_2F_{10}	-	-	-
Se	Se_2X_2	-	(Se_2Cl_2)	(Se_2Br_2)	-
	SeX_4	SeF_4	$SeCl_4$	$SeBr_4$	-
	SeX_6	SeF_6	-	-	-
Te	Te_2X_2	-	-	(Te_2Br_2)	-
	TeX_2	-	$TeCl_2$	$TeBr_2$	-
	TeX_4	TeF_4	$TeCl_4$	$TeBr_4$	TeI_4
	TeX_6	TeF_6	-	-	-

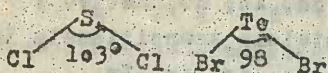
Halogenurile de sulf se obțin, de regulă, prin reacția directă dintre sulf și halogeni: în cazul fluorului, pe cale directă se obțin compuşii S_2F_2 , SF_2 , SF_4 și SF_6 . În cazul clorului și a celorlalți halogeni, derivații superiori se obțin din cei inferiori prin halogenare ulterioară .

Compuşii de tip S_2X_2 prezintă o structură ce poate fi considerată un hibrid de rezonanță între două geometrii, una liniară și alta angulară :



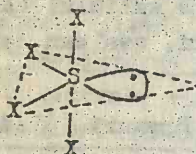
Dintre acești compuși, cel mai important este S_2Cl_2 , utilizat în chimia organică drept agent clorurant și sulfurant cît și la vulcanizarea cauciucului.

Compușii de tip SX_2 , prezintă o structură angulară cu unghiuri de legătură diferite :

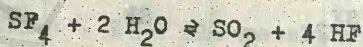


Diclorura de sulf se utilizează ca dizolvant al sulfurului.

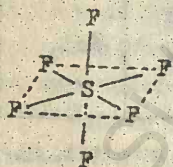
Halogenurile de tip SX_4 , indică, printre altele, preferința elementelor mai electronegative, din seria X, pentru atomul central mai electronegativ și invers ; cazul TeI_4 . Structura lor corespunde unei geometrii pseudo-bipiramidaltrigonale, în care unul din colțurile poliedrului este ocupat de către o pereche de electroni neparticipanți și atomului central ; atomul central apare în starea



de hibridizare sp^3d . În adevăr, molecula de SF_4 este foarte reactivă, în comparație cu alți derivați halogenați ai sulfurului, datorită perechii de electroni neparticipanți. Astfel, ea reacționează foarte ușor cu apa formînd SO_2 și HF :

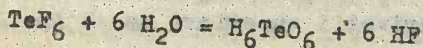


Dintre hexa-halogenurile cunoscute la cele trei elemente (S, Se, Te), compusul SF_6 se remarcă printr-o stabilitate deosebită. El rezistă la acțiunea KOH topit. Inerția remarcabilă se explică prin tăria legăturii S - F, prin coordinarea maximă a sulfurului, prin impedimentele sterice și lipsa de polaritate (datorită simetriei înalte a moleculei). Molecula prezintă o configurație octaedrică, în care atomul central este hibridizat sp^3d^2 . Cele 6



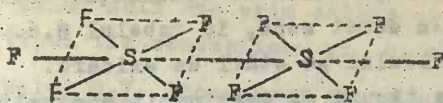
legături σ , formate, asigură o stabilitate maximă moleculei SF_6 . Pe măsură ce crește gradul de covalență al legăturii E-F, în seria $S < Se < Te$, crește și reactivitatea compuşilor. Astfel, SeF_6 este redusă de NH_3 la $450^\circ C$, iar TeF_6 hidrolizează relativ

ușor :



Decafluorura de disulf, S_2F_{10} , cu o căldură de formare suficient de mare, este la fel de stabilă ca și SF_6 . Structura sa corespunde la doi atomi de sulf hibridizați octaedric într-o configurație obținută prin unirea a doi octaedri prin intermediul

celor doi atomi de sulf :



La temperatură ridicată, SF_{10} manifestă proprietăți oxidante și fluorurante.

8.3.7. Combinațiile sulfurului în stări de oxidare pozitive. Oxizi, exo-acizi și exo-săruri

Se cunosc numeroase combinații ale S, Se și Te cu oxigenul, sub formă de oxizi, exo-acizi și exo-săruri. Multe dintre acestea au, însă, o stabilitate mică, ei existând adesea numai în soluție.

În cazul sulfurului, cei mai importanți oxizi și exo-acizi (cu săruri corespunzătoare) sînt cei corespunzători stărilor de oxidare +IV și +VI. De la aceștia derivă mulți alți compuși asemănători. Evident, că la trecerea către Se și Te asistăm la o destabilizare a stării de oxidare maxime și la o stabilizarea a stărilor de oxidare joase. În adevăr, cele mai stabile, dintre aceste combinații oxigenate, corespund sulfurului (+VI). Comparativ cu sulfurul, selenul prezintă o afinitate mai scăzută față de oxigen. Astfel, trioxidul de selen, SeO_3 , se descompune mai ușor decît SO_3 , iar dioxidul de selen, respectiv acidul selenos, H_2SeO_3 , este redus la selen elemental de către dioxidul de sulf, cu caracter reducător mai puternic decît cel al SeO_2 . Scăderea afinității față de oxigen la selen, nu este continuată, însă, la telur. Trioxidul de telur este mai stabil decît trioxidul de selen. La oxizii telurului se manifestă accentuarea caracterului metalic în seria $S < Se < Te$, care antrenează o stabilizare a stărilor inferioare de oxidare. Dintre oxizii telurului, cel mai stabil este TeO_2 . Pe de altă parte, în timp ce la S și Se, în starea maximă de oxidare, acizii sînt de forma H_2EO_4 , la telur acidul corespunzător este de forma orte, adică H_6TeO_6 . Aceasta, deoarece, telurul nu mai poate forma legături π , iar atomul central realizează coordinația maximă, n.c.=6, numai pe seama legăturilor σ (datorită volumului atomic mult mai mare al atomului de telur).

Pe lîngă numărul mare de compuși ai sulfurului cu oxigenul, marea diversitate a altor asemenea compuși se datorează faptului că :

- sulfurul poate înlocui atomul de oxigen dintr-o moleculă cu formare de tio-compuși ;
- sulfurul are proprietatea de a se lega, prin atomii săi, în

lanțuri, ceea ce conduce la noi clase de compuși - compuși polifurați. De regulă, această se studiază pe stări de oxidare, unii autori preferă studiul pe clase de combinații (oxizi, oxiacizi, oxo-săruri etc). În acest sens, în tabelul 8.6. se prezintă principalii compuși ai sulfurii pe stări de oxidare.

Tab.8.6. Principalele tipuri de combinații ale sulfurii

Starea de oxidare a sulfurii	Oxizi	Acizi	Săruri
+II	SO monoxid de sulf	H ₂ S O ₂ acid sulfexilie	M ^I HSO ₂ sulfoxilați
+III	S ₂ O ₃ trioxid de disulf (sesquioxid de sulf)	H ₂ S ₂ O ₄ acid ditionos (hidrosulfuros, hipesulfuros)	M ^I ₂ S ₂ O ₄ ditiioniți (hidrosulfiți sau hiposulfiți)
+IV	SO ₂ dioxid de sulf (anhidrida sulfuroasă)	H ₂ SO ₃ acid sulfuros (H ₂ S ₂ O ₅) acid disulfuros (pirosulfuros)	M ^I SO ₃ :sulfiți; M ^I HSO ₃ :hidrogenosulfiți, sulfiți acizi sau bisulfiți); Na ₂ S ₂ O ₅ :disulfit, (piròsulfit sau metabisulfit);
+V	-	H ₂ S ₂ O ₆ acid ditionic (hipedisulfuric)	M ^I ₂ S ₂ O ₆ :ditiionați (hipedisulfați)
+VI	SO ₃ trioxid de sulf (anhidrida sulfurică) (S ₂ O ₇) (SO ₄)	H ₂ SO ₄ acid sulfuric H ₂ S ₂ O ₇ acid disulfuric (pirosulfuric) H ₂ S ₂ O ₈ acid peroxedi-sulfuric H ₂ SO ₅ acid peroxomono-sulfuric	M ^I SO ₄ :sulfați M ^I HSO ₄ :hidrogenosulfați (bisulfați, sulfați acizi) M ^I ₂ S ₂ O ₇ :disulfați sau pirosulfați M ^I ₂ S ₂ O ₈ :peroxedisulfați (sau per-sulfați) M ^I SO ₅ :peroxomono-sulfați

Combinațiile de bază ale sulfurii cu oxigenul conțin în molecula lor cel mult doi atomi de sulf cu poziții structurale asemănătoare- excepție făcând acidul ditionos, H₂S₂O₆. Ei prezintă, în

consecință, aceeași stare de oxidare.

Din compuşii de bază ai sulfului, prin înlocuirea oxigenului prin sulf sau prin catene cu atomi de sulf, derivă compuşii de tipul tie-compuşilor şi a celor polisulfuraţi : tabelul 8.7.

Tabelul 8.7. Tiocompuşii şi compuşii polisulfuraţi

Compuşii de bază	Compuşii derivaţi	
H_2SO_3	$H_2S_2O_2$ acid tiesulfuros	-
H_2SO_4	$H_2S_2O_3$ acid tiesulfuric $H_2S_nO_3$, $n=6$ acizii sulfan-monosulfonici	$M_2^I S_2O_3$ tiosulfati
$H_4S_2O_7$	$H_2S_3O_6$ acid tritionic (tiedisulfuric) <u>Seria tionică:</u> $H_2S_4O_6$: a. tetrationic $H_2S_5O_6$: a. pentationic $H_2S_6O_6$: a. hexationic	$M_2^I S_3O_6$ tritionaţi $M_2^I S_4O_6$: tetrationaţi $M_2^I S_5O_6$: pentationaţi $M_2^I S_6O_6$: hexationaţi

Oxizii sulfului se încadrează în două clase mari, şi anume -Oxizi din seria SO_n , cu $n=1,2,3,4$. Dintre aceştia, SO_4 este un peroxid ;

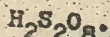
-Oxizi din seria S_2O_n , cu $n=1,2,3,7$, dintre care S_2O corespunde $S(+I)$, cu stabilitate redusă, iar S_2O_7 , cu structură peroxidică. Dintre oxizi, SO_2 şi SO_3 au proprietăţi de anhidride şi sînt şi cei mai stabili.

La acizi se disting următoarele clase :

1. Oxeacizi normali, cu formula generală H_2SO_n , cu $n=2,3,4$, ce conţin anioni de forma EO_n^{2-} : H_2SO_2 , H_2SO_3 şi H_2SO_4 .

2. Piroacizi, $H_2S_2O_n$, cu $n=5,7$ (diacizi) : $H_2S_2O_5$ - acid piresulfuros sau disulfuros, neizolabil, dar de la care se cunosc săruri (disulfiti) şi $H_2S_2O_7$ - acid piresulfuric (disulfuric). Aceştia conţin legături piro, ... S - O - S... şi se obţin, în principiu, prin eliminare de apă din două molecule de acid normal, ca de exemplu : $2 H_2SO_4 = H_2S_2O_7 + H_2O$

3. Peroxeacizi, ce conţin legături peroxe, -O-O- ; H_2SO_5 şi



4. Oxaacizi culegături ...S - S... ;

4a. Seria $H_2S_2O_n$, cu $n=3,4$: $H_2S_2O_3$ și $H_2S_2O_4$;

4b. Seria acizilor politionici, $H_2S_nO_6$, cu $n=2,3,4,5,6$

8.3.7.1. Combinații oxigenate ale sulfului în starea de oxidare +II

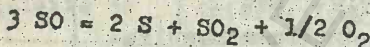
În starea de oxidare S(+II), se cunosc : SO- monoxidul de sulf, și săruri ale acidului neizolabil H_2SO_2 -(acid sulfoxilic) numite sulfoxilați, $M^{II}SO_2$.

8.3.7.1.1. Monoxidul de sulf, SO

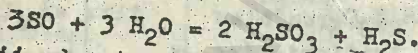
Monoxidul de sulf se obține prin reacția dintre dieloxura de titan și o serie de metale ca Ag, Mg, Na :



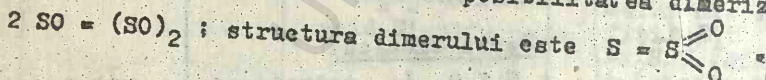
Este un compus cu stabilitate redusă. La încălzire, se descompune după reacția :



În prezența apei, disproporționează :

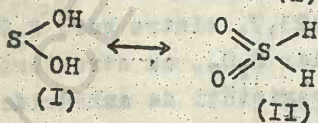


O serie de studii de structură indică posibilitatea dimerizării



8.3.7.1.2. Acidul sulfoxilic și sulfoxilații

Acidul sulfoxilic nu este cunoscut; sărurile sale, sulfoxilații se obțin, însă, relativ ușor. În privința structurii acidului ipotetic, alături de coordinația 2 a atomului de sulf, trebuie luată în considerare și tendința sulfului de a da compuși tetra-coordinați. Astfel, se presupune că acidul ar putea exista în două forme tautomere : forma (I) explică acțiunea reducătoare a

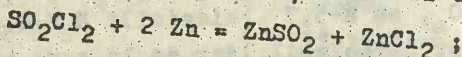


ionului sulfoxilat, iar cea de a doua (II) are la bază formarea sulfoxilaților organici, denumiți sulfone, prin

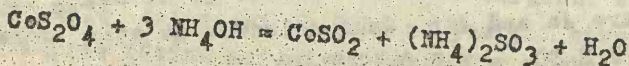
oxidarea sulfurilor alchilice și lipsa acțiunii reducătoare.

Sulfoxilații, de tipul $ZnSO_2$, $CoSO_2$ se obțin prin :

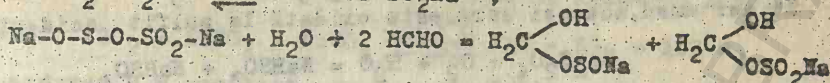
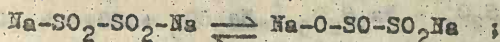
-acțiunea metalelor asupra clorurii de sulfură, în soluție eterică :



-treccerul unui curent de CO_2 printr-o soluție amoniacală de ditionit de sodiu și acetat de Co(II) :



Dismutarea ditioniților în H_2SO_2 și H_2SO_3 are loc când ei se stabilizează într-un proces de condensare cu aldehydele :



Amestecul celor doi produși de reacție se numește rongalită și se folosește, în vopsitorie, la obținerea unor leusoderivați. El este mai stabil decât ditionitul de sodiu care se utilizează drept reducător. Sulfoxilații sînt, în general, reducători energici.

8.3.7.2. Combinații oxigenate ale sulfului în starea de oxidare +III

La starea de oxidare +III, se cunosc combinațiile : S_2O_3 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ - acidul ditionos, săruri de tipul ditioniților, $\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_4$.

Trioxidul de disulf, S_2O_3 , se obține prin reacția dintre dioxidul de sulf lichid și sulf : $3\text{SO}_2 + \text{S} \rightleftharpoons 2 \text{S}_2\text{O}_3$. Deoarece nu are caracter de anhidridă (a acidului ditionos) s-a emis ipoteza unei structuri asimetrice : $\text{O} = \text{S} = \text{O}$. Unii autori consideră

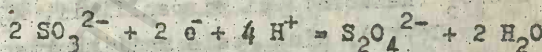


că acest compus nu reprezintă altceva decât o dispersie a sulfului elementar în dioxid de sulf.

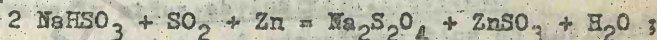
Acidul ditionos, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$. Ditioniți. Acidul ditionos este foarte nestabil și nu s-a reușit separarea sa.

Ditioniții, mai stabili, se obțin prin următoarele metode:

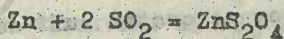
-Reducerea sulfiților (cu S(IV)), conform reacției generale :



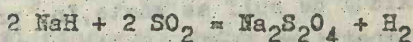
În practică, reducerea se poate realiza cu Zn, Na, sau pe cale electrolitică :



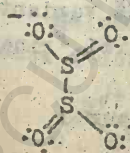
-Reacția dintre SO_2 (gaz) și metale sub formă de pulbere, în alcool absolut :



-Din hidruzi și SO_2 în prezența urmelor de apă :



Ionul ditionit, din sărurile metalice, conține cei doi atomi de sulf în starea de oxidare +III, într-un aranjament pseudo-tetra-

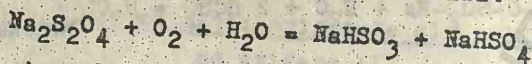


edric, cu parametrii : $d_{\text{S-O}} = 1,496 \text{ \AA}$; $d_{\text{S-O}} = 1,511 \text{ \AA}$ și $d_{\text{S-S}} = 2,39 \text{ \AA}$.

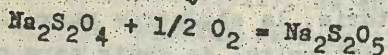
Dintre săruri, cea mai stabilă este ZnS_2O_4 , iar cea mai greu solubilă este CoS_2O_4 . Soluțiile acide ale ditioniților sînt foarte instabile; cele alcaline sînt mai stabile.

În privința proprietăților chimice, ditioniții sînt reducători energici. Astfel, ditionitul de sodiu, prin încălzire la 200°C se descompune :

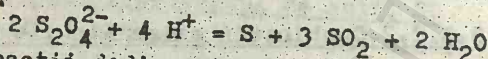
$2 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{SO}_2$
 În aer umed, aceeași sare este oxidată la sulfat acid și sulfat



În prezența oxigenului uscat, ditioniții trec în piro-sulfiiți:



Ditioniții manifestă o stabilitate foarte redusă, în special, în soluții acide :



Deși ei dau reacții de disproporționare, nu manifestă caracter oxidant evident, ci predomină proprietățile reducătoare. Astfel, oxidanți ca halogenii, MnO_2 , KMnO_4 , etc., oxidează ditioniții la ditionați. La fel, sărurile de Ag(I) , Au(III) , Hg(II) , Cu(II) , Bi(III) sînt reduse la metale, sub acțiunea ditioniților.

Ditioniții se folosesc la analiza gazelor (O_2) cît și în industria textilă, la decolorarea țesăturilor sub denumirea de Blan-
 kit și Burmol.

8.3.7.3. Combinațiile oxigenate ale sulfului în starea de oxidare +IV

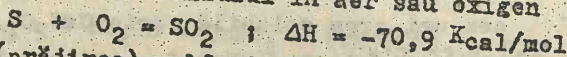
La starea de oxidare +IV, sulful formează următoarele combinații oxigenate : SO_2 , H_2SO_3 (cunoscut numai în soluție), sulfiiți acizi și neutri (NaHSO_3 , Na_2SO_3), la care se adaugă acidul piro-sulfuros, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (neizolat) și piro-sulfiiți, $\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_5$. Alături de combinațiile cu S(+VI), sînt cele mai importante în chimia sulfului.

8.3.7.3.1. Dioxidul de sulf

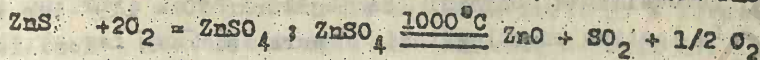
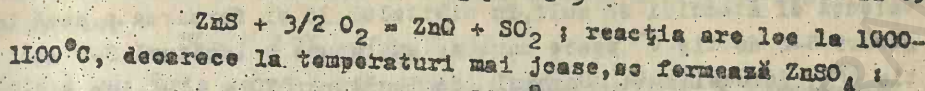
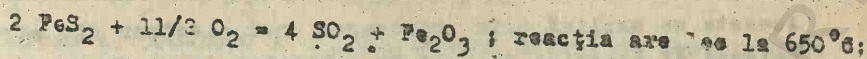
Dioxidul de sulf se găsește în regiunile vulcanice și în zonele orașelor industriale unde se formează ca rezultat al unor procese cum ar fi arderea cărbunilor ce conțin sulf sau degradarea unor lubrifianti sau uleiuri minerale.

Obținere. Dioxidul de sulf se poate, în principiu, obține fie prin oxidarea combinațiilor sulfului în stări inferioare de oxidare (-II, -I, 0, +I, +III) fie prin reducerea combinațiilor sulfului în stări superioare de oxidare. La acestea se adaugă variantele ce se bazează pe deplasarea sa din sulfiiți metalici. Principalele metode sînt :

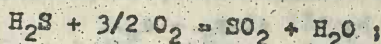
a. Arderea (oxidarea) sulfului în aer sau oxigen pur :



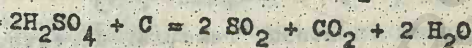
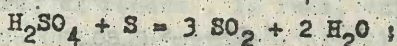
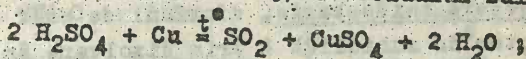
b. Arderea (prăjirea) sulfurilor metalice :



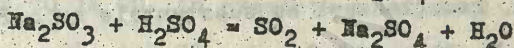
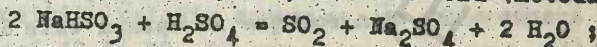
-arderea H_2S rezultat de la rafinările de potrel sau din cuptearele de coac :



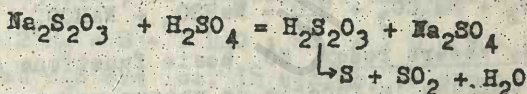
-reducerea sulfatilor și a acidului sulfuric :



-descompunerea sulfitilor, în mediu acid (metodă de laborator):



-descompunerea tiesulfatilor, tionatilor etc :

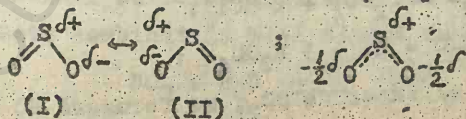


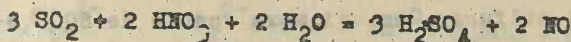
Proprietăți fizice. Structură. În condiții obișnuite, SO_2 se prezintă sub forma unui gaz incolor, cu miros înțepător, sufocant. Produce intoxicații și irită mucoasele. Principalele sale constante fizice sînt : pt. -74°C ; p.f. $-10,0^\circ\text{C}$; $d_{(1,-3^\circ\text{C})} = 1.46 \text{ g/cm}^3$; $d_{\text{gaz, TPN}} = 2.93 \text{ g/l}$. Se lichefiază ușor prin comprimare la 4-6 atm. Este solubil în apă : la 20°C , un volum de apă dizolvă oca 40 volume SO_2 . Prin dizolvare în apă, se formează acidul sulfuros. Se dizolvă și într-o serie de solvenți organici. În stare lichidă este un bun dizolvant pentru o serie de compuși organici și anorganici. Proprietatea de bun dizolvant al SO_2 lichid se datorează autoionizării sale : $\text{SO}_2 + \text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{SO}^{2+} + \text{SO}_3^{2-}$

proceas ce explică și conductivitatea sa electrică.

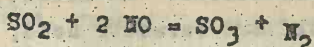
Molecula sa este diamagnetică și are constanta dielectrică $\epsilon = 13,3$ la 32°C . Fiind o moleculară polară, are $\mu = 1,6 \text{ D}$.

Molecula de SO_2 are o formă unghiulară și rezultă prin rezonanța a două structuri limită, I și II. Atomul central de sulf este astfel hibridizat sp^2 iar molecula are o structură plană, triunghiulară.



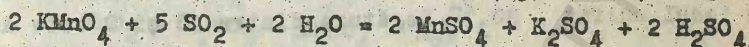
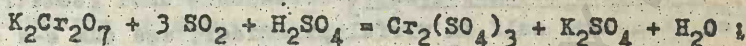


Sub o presiune de 500-1000 atm., SO_2 reduce oxidul de azot la azot elementar :



Acidul sulfuric de concentrație mai mică decât 35 % favorizează reacția de mai sus cu cât este mai diluat. Reacția are importanță în procedeul clasic al camerelor cu plumb, de fabricare a H_2SO_4 .

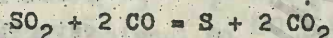
Reducerea dicromatilor, permanganatilor decurge conform ecuațiilor :



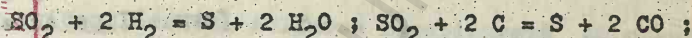
În soluții neutre, el reduce, la rece, oxidanți greu solubili ca MnO_2 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Co}(\text{OH})_3$, cu oxidarea S(+IV) la S(+V).

Proprietăți oxidante. Dioxidul de sulf își manifestă caracterul oxidant față de reducători energici ca : CO , H_2S , H_2 , SnCl_2 , FeCl_2 , în condiții relativ energice, ca de exemplu :

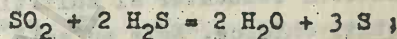
- oxidează CO la CO_2 în prezența unor catalizatori și la 1000°C :



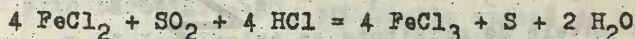
- oxidează H_2 și C , la temperaturi ridicate și în absența apei :



- reacția cu H_2S are loc, în schimb, în condiții obișnuite, în prezența urmelor de apă :



- în soluții foarte puternic acide, SO_2 oxidează o serie de săruri ale metalelor în stări joase de oxidare :

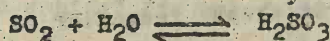


Oa oxidant, dioxidul de sulf atacă unele metale (alcaline, Zn) nu, însă, și pe cele grele sau sub formă de aliaje.

Utilizări. Dioxidul de sulf lichid reprezintă un bun mediu de reacție și de extracție. Cea mai importantă aplicație constă în procedeul deleanu de rafinare a petrolului. Datorită acțiunii bactericide, se utilizează la conservarea cerealelor și a vinului. El constituie materia primă pentru obținerea unor serii întregi de compuși organici și anorganici.

8.3.7.3.2. Acidul sulfuros, H_2SO_3

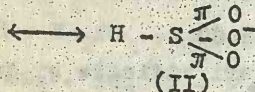
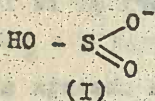
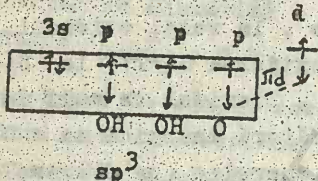
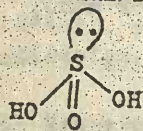
Acidul sulfuros este cunoscut numai în soluție apoasă, unde SO_2 este combinat în mică măsură cu apa :



cu formarea acidului sulfuros. Cea mai mare parte de SO_2 , din soluție, se găsește, însă, sub formă dizolvată fizic. Din aceste soluții, se poate separa prin cristalizare un hidrat, $\text{SO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Soluția apoasă de dioxid de sulf are caracter acid, de unde și existența speciei H_2SO_3 .

Soluția apoasă de SO_2 , care conține un acid neizolabil, prezintă o anumită conductivitate electrică și aciditate care cresc cu creșterea presiunii SO_2 .

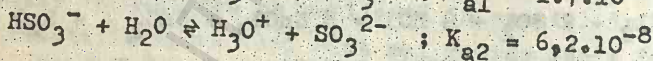
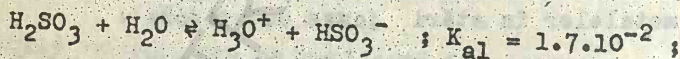
Structura moleculei H_2SO_3 corespunde unei geometrii piramidale cu atomul de sulf în vârful piramidei, așa cum s-a stabilit pentru ionul sulfat, SO_4^{2-} . Legătura dintre S și O este dublă și constă dintr-o legătură σ și o legătură π_d - ca în diagrama orbitală alăturată. Potrivit teoriei rezonanței, se admit două forme tautomere, I și II:



și o legătură π_d - ca în diagrama orbitală alăturată. Potrivit teoriei rezonanței, se admit două forme tautomere, I și II: forma I explică formarea esterilor simetrici - dialchilsulfiți, OS(OR)_2 iar forma II, a esterilor di-

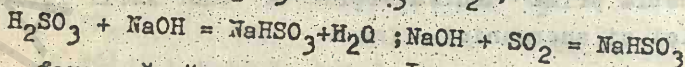
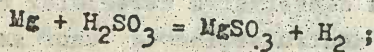
simetrici - esteril aril-sulfonici, $\text{RSO}_2(\text{OR})$. Prezența legăturii H-S explică caracterul reducător al sulfitilor.

Proprietăți chimice. Este un acid diprotic, slab; în soluția apoasă există echilibrele de ionizare:



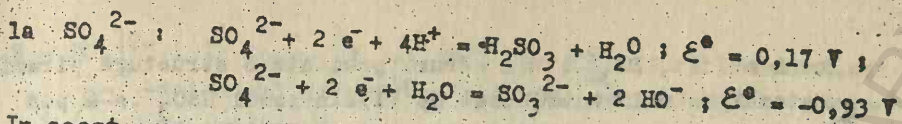
Deoarece constantele de aciditate se calculează în funcție de cantitatea totală de H_2SO_3 formată la dizolvarea SO_2 în apă (întrucât $[\text{H}_2\text{SO}_3]_{\text{format}} < [\text{SO}_2]_{\text{total}}$), rezultă că valorile K corespund unor conținuturi mai mari în acid sulfuros decât arată valorile K.

Ca acid diprotic, slab, prezintă proprietățile generale ale acestora și deci reacționează cu metalele active, cu oxizii bazici și cu bazele:



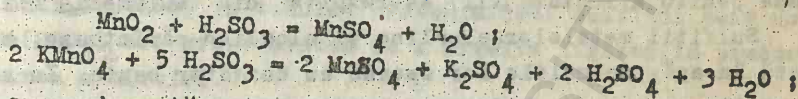
Astfel, formează săruri acide, M^IHSO_3 și săruri neutre, M_2^ISO_3 .

Din punct de vedere redox, acidul sulfuros poate funcționa atât ca reducător cât și ca oxidant (ca și SO_2 este un "amfilit redox"). În general, el se comportă drept reducător și se oxidează

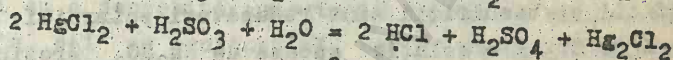
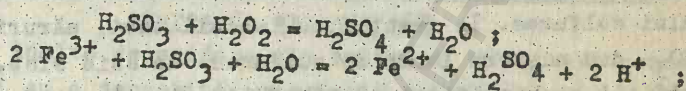


În acest sens, reacțiile sale sînt asemănătoare cu cele ale SO_2 ca reducător, și anume cu halogenii, MnO_2 , KMnO_4 etc. ;

$\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{X}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{HX} + \text{H}_2\text{SO}_4$; în cazul iodului și bromului, reacțiile sînt reversibile ; dacă, însă, se îndepărtează ionii de H^+ cu NaHCO_3 , reacțiile devin cantitative și pot servi în practică la determinarea cantitativă a SO_2 din gazele sulfuroase (în industria acidului sulfuric) ;

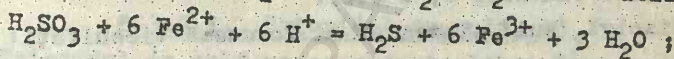
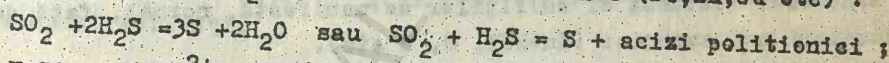


Reduce apa oxigenată la H_2O și o serie de săruri ale metalelor în stări înalte de oxidare ;



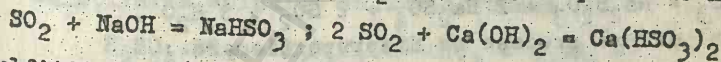
Prin oxidare anodică, anionul SO_3^{2-} din acid se oxidează la ditioniți, $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$.

Ca oxidant, acidul sulfuros reacționează cu o serie de reducători energici ca H_2S , P , Fe^{2+} , metale active (Fe , Zn , Cd etc) :

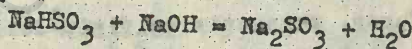


Săruri ale acidului sulfuros. Hidrogenosulfiti și sulfiti

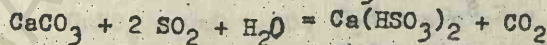
Sulfiti ai metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase se obțin prin barbotarea SO_2 prîn soluția apoasă de hidroxid metalic :



Sulfiti neutri se obțin din cei acizi prin reacție cu înecă un echivalent de bază :

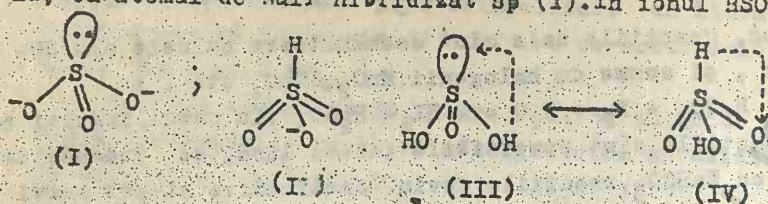


Sulfitul acid de calciu, foarte utilizat în practică, se obține și prin trecerea gazelor ce rezultă la prăjirea piritelor prîntr-o soluție de Na_2CO_3 sau peste CaCO_3 granulat și umețat cu apă :



Sulfiti metalelor alcaline sînt solubili în apă și se obțin din soluțiile apoase, prin evaporare în vid. Sulfiti neutri ai metalelor alcalino-pămîntoase sînt greu solubili în apă. Se obțin fie sub formă anhidră fie sub formă cristalizată ($\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)

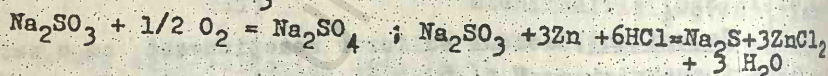
Ionul sulfid, SO_3^{2-} , din săruri, prezintă o structură piramidală, cu atomul de sulf hibridizat sp^3 (I). În ionul HSO_3^- , s-a pus în



evidență, prin spectre Raman, prezența legăturii S-H, ceea ce pledează pentru a structura (II) ce rezultă din tautomeria (III) $\longleftrightarrow$ (IV).

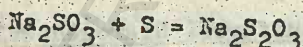
Sulfii metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase, hidrolizează în apă. Soluțiile lor apoase au caracter bazic. În schimb, soluțiile apoase ale hidrogeno-sulfurilor alcalini sînt neutre, din cauza valorii foarte mici a celei de a doua constantă de ionizare a acidului sulfuros. În reacții cu acizii tari, sărurile derivate din H_2SO_3 dau naștere la acid sulfuros - un acid slab.

Sulfii și bisulfii sînt reducători puternici, ca și soluția apoasă de SO_2 ; o soluție apoasă de Na_2SO_3 prezintă aceleași proprietăți redox ca și H_2SO_3 , ca de exemplu:



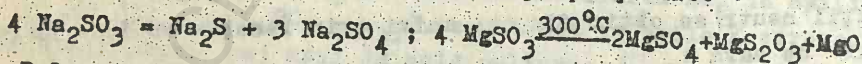
Caracterul oxidant al sulfurilor se manifestă, normal, față de reducători mai energici ($\text{Zn} + \text{HCl}$, C, H etc).

Sulfii dizolvă sulf elementar și formează tiosulfuri:

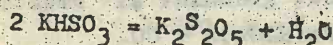


La încălzire, ei se comportă diferit. Astfel, sulfii acizi degajă SO_2 : $6 \text{NaHSO}_3 = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2 \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2 \text{SO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$.

Sulfii neutri suferă procese de disproportionare:

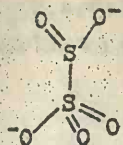


Dela acidul sulfuros, respectiv sulfii, derivă acidul pirosulfuros (disulfuros), neizolat și pirosulfii, $\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (meta-bisulfii). De exemplu, din KHSO_3 se formează prin conservare, mai repede la încălzire, substanțe cristalizate - metabisulfii:



Acestea se obțin și prin saturarea unei soluții de sulfid de potasiu cu dioxid de sulf. Din punct de vedere structural, pirosulfii fac parte din seria de oxe-acizi și săruri cu legături ..S-S.. Aceasta, deoarece prin studii cu raze X, s-a stabilit că în ionul $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ cei doi atomi de sulf se leagă direct între ei:

$[O_3S - SO_2]^{2-}$. În anion, $d_{SO} = 1,50 \text{ \AA}$ iar $d_{SS} = 2,21 \text{ \AA}$. Astfel, cei doi atomi de sulf nu mai sînt echivalenți în stare de oxidare : unul este hibridizat sp^2 iar celălalt sp^3 . Aici, se pare că structura cu legături piro, $-S-O-S-$, admite și pe cea cu legături ...S-S...



Dintre bisulfiiți, mai important este $K_2S_2O_5$, greu solubil în apă. În soluție, el trece din nou în sulfat acid, prin hidroliză.

Sulfatii și piro-sulfatii sînt utilizați drept reducători, decoloranți, anti-septici, în tehnica fotografică. Sulfatul acid de calciu, $Ca(HSO_3)_2$ are proprietatea de a dizolva lignina, în procesul de fabricarea a hîrtiei.

8.3.7.4. Combinațiile oxigenate ale sulfurului în starea de oxidare +VI

Stările înalte de oxidare ale sulfurului, +V și +VI corespund unor compuși cu o deosebită importanță teoretică și practică. Dintre aceștia, cei ce conțin S(+V) vor fi studiați într-un capitol special ce se va ocupa cu combinațiile ce conțin legături S-S.

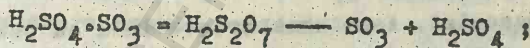
La starea de oxidare +VI, cea mai comună a sulfurului, se cunosc următoarele compuși : SO_3 , H_2SO_4 și sărurile corespunzătoare cît și alți compuși derivați.

8.3.7.4.1. Trioxidul de sulf, SO_3

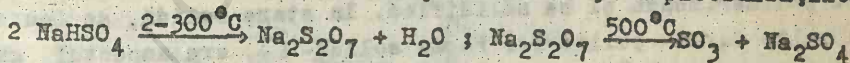
Trioxidul de sulf nu se găsește liber în natură.

În laborator, el se poate obține prin :

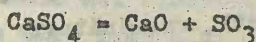
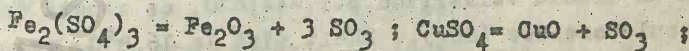
- deshidratarea acidului sulfuric cu P_2O_5 : $H_2SO_4 \longrightarrow SO_3 + H_2O$;
- distilarea acidului sulfuric fumant :



- descompunerea termică a sulfatilor acizi și a piro-sulfatilor :



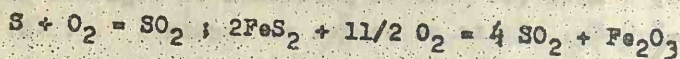
- calcinarea unor sulfati metalici :



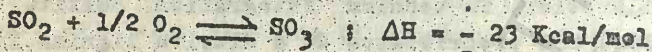
Descompunerea sulfatului de calciu prezintă interes practic. Reacția este catalizată de Fe_2O_3 . În prezența SiO_2 și Na_2SO_4 , temperatura de descompunere scade la $7-750^\circ C$; în locul SiO_2 se poate utiliza cărbunele.

-prin oxidarea fotochimică sau catalitică a SO_2 și respectiv H_2S ;

În industrie, SO_3 se obține prin oxidarea catalitică a SO_2 cu oxigenul din aer. Mai întâi se obține SO_2 prin arderea sulfului sau a piritei :



La arderea sulfului, la temperatura optimă de reacție (1000°C) nu se formează decât urme de SO_3 - aici în aceste condiții SO_3 disociază. Etapa cea mai importantă constă în oxidarea catalitică a SO_2 la SO_3 care decurge conform echilibrului :



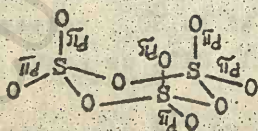
Echilibrul de mai sus se caracterizează prin următoarele:

-reacția directă este exotermă, ceea ce înseamnă că ea este favorizată de temperaturi joase ; la temperaturi mai mari de 400°C are loc disocierea SO_3 iar cu coborîrea temperaturii, scade viteza de reacție ;

-reacția directă decurge cu micșorare de volum și deci la creșterea presiunii, echilibrul se deplasează în sensul reacției directe ; în practică, utilizarea unor presiuni mari complică instalațiile și de aceea se operează la presiunea normală.

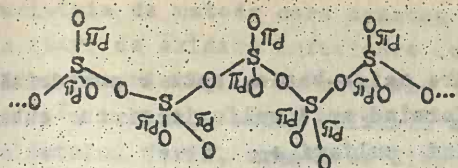
Din considerente termodinamice, obținerea SO_3 cu randament bun are loc când procesul este condus cu un exces de aer și la temperaturi mai coborîte, astfel ca viteza de reacție să fie suficient de mare. Evident, pentru a mări viteza de reacție, se folosesc catalizatori, cum sînt : platina fin divizată (negru de Pt), Fe_2O_3 , V_2O_5 etc. Astfel, un catalizator cu 4-8 % V_2O_5 și 2,5 % Bi_2O_3 permite desfășurarea reacției la cca 380°C .

Proprietăți fizice. În stare gazoasă este , în general, de tip monomer, adică neasociat. Asocierea crește însă cu scăderea temperaturii, astfel că în stare lichidă absoarbe vapori de apă, se polimerizează și se solidifică. În stare solidă, se cunosc mai multe forme polimorfe. Forma solidă - δ , are aspectul gheții, cu $d=1,9229$ (la 20°C), p.t. = $-16,8^\circ\text{C}$. La condensarea vaporilor de SO_3 , rezultă un lichid volatil cu p.f. = $-44,8^\circ\text{C}$, ce constă în principiu din molecule ciclice $(\text{SO}_3)_3$. Răcit pînă la $16,8^\circ\text{C}$, acest lichid se solidifică într-o masă transparentă, asemănătoare gheții, formată din aceleași molecule de trimer, cu structura de mai jos :



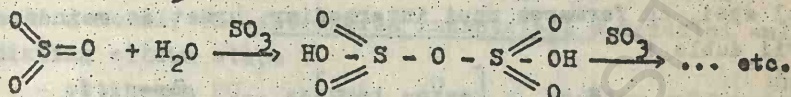
Forma solidă - β , are aspectul fibros al azbestului cu p.t. = $32,5^\circ\text{C}$. Ea se obține prin conservarea îndelungată a formei δ - în stare lichidă, sau prin conversia acesteia sub acțiunea unor cata-

lizatori. Structura formei β constă din lanțuri elicoidale -răsucite sub formă de elice, infinite, formate din unități tetraedrice de tipul :



Forma β conține cîtiva radicali hidroxilici la capătul lanțurilor- cca 2 radicali HO la un număr de 10^6 grupe SO_3 . Aceasta rezultă din mecanismul prin care se poate explica rolul catalitic al apei în procesul de polimerizare al SO_3 , care constă din următoarele :

polimerizare al SO_3 , care constă din următoarele :

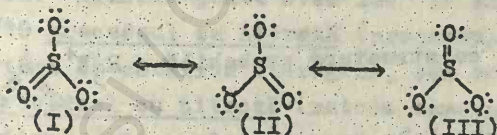


Forma α , cu p.t.= $63,2^\circ\text{C}$ are aspect fibros. Ea se formează printr-un mecanism asemănător cu cel de la forma β , cînd se stabilesc legături $\dots\text{S}-\text{O}-\text{S}\dots$ și între lanțuri vecine, cu formarea unui compus bidimensional. Ea este singura formă stabilă deoarece are presiunea de vapori cea mai mică dar și cea mai mare entalpie de topire și de sublimare.

Transformările $\alpha \longrightarrow \beta \longrightarrow \gamma$ sînt ireversibile.

În stare lichidă, trioxidul de sulf conține două forme, un monomer și un trimer, γ , ultima în proporție de 2-3 %.

În stare gazeasă, SO_3 este format din monomeri - molecule neasociate- așa cum se constată prin măsurarea densității de vapori; momentul de dipol electric al moleculei este zero și corespunde unei geometrii plane și simetrice. Structura moleculei este redată în baza conceptului de rezonanță, în care formele canonice I, II și III, implică legături p - p și legături π suplimentare ce rezultă din suprapunerea orbitalilor p_π ocupați cu electroni ai oxigenului cu orbitalii d_π liberi ai sulfului :



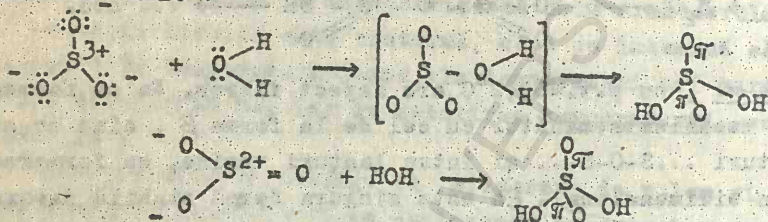
Așa dar, molecula are simetrie triunghiulară, plană, cu parametrii structurali : $d_{\text{SO}} = 1,43 \text{ \AA}$ și $\angle \text{OSO} = 120^\circ$. Alți autori admit și structuri cu deficit de electroni la atomul de sulf ($3+, 2+, 1+$) ceea ce explică caracterul lui de acid Lewis, sau chiar structuri cu duble legături $\text{S}=\text{O}$ ce iau naștere prin participarea unor orbitali d ai sulfului (cu una , două sau trei asemenea duble legături).

Proprietăți chimice. Trioxidul de sulf manifestă proprietăți de : - anhidridă și de acid Lewis extrem de puternic ;
- agent oxidant ;
- agent deshidratant.

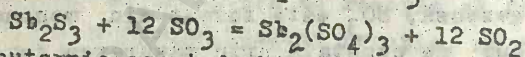
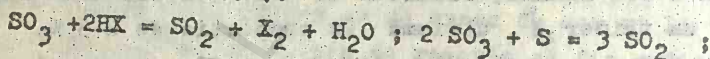
Astfel, din punct de vedere acido-bazic, este o anhidridă și reacționează violent cu apa formând acid sulfuric și cu substanțele cu caracter bazic formând sulfati :



În această reacție, mecanismul implică mai întâi atacul nucleofil al apei, cu formarea unui intermediar, urmat de scindarea legăturii duble :

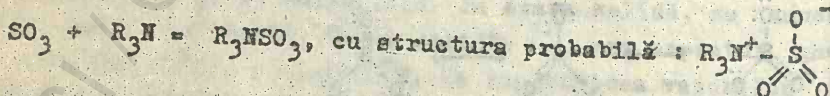
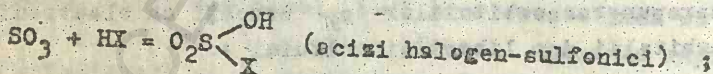


Trioxidul de sulf este un oxidant energic deoarece, prin disocierea dă O_2 . Astfel, el reacționează cu hidracizii, cu sulful și fosforul, cu metalele etc. :



Este un puternic agent deshidratant întrucât este foarte avid de apă și formează acidul sulfuric.

Trioxidul de sulf dă reacții de adiție cu o serie de substanțe polarizabile sau ionizabile și formează combinații complexe, ca de exemplu :



În reacțiile cu substanțele organice, trioxidul de sulf acționează drept agent de sulfonare și de oxidare.

8.3.7.4.2. Acidul sulfuric

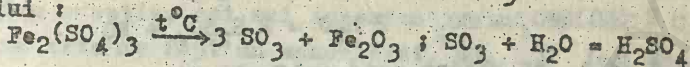
Acidul sulfuric apare în natură în unele regiuni vulcanice dizolvat în apele din apropierea lor ca rezultat al reacției dintre vaporii de apă supraîncălziți și sulfatul de fer sau de cupru. De asemenea, se poate forma și în aer umed datorită oxidării lente a sulfului la acid sulfuric. Unele moluște secretă mici cantități

de acid sulfuric.

8.3.7.4.2.1. Prepararea acidului sulfuric

În laborator, acidul sulfuric se poate obține printr-o mare varietate de metode care constau în oxidarea compuşilor sulfului în stări de oxidare inferioare cu agenți oxidanți adecvați (a se vedea proprietățile chimice ale $S(-II)$, $S(O)$, $S(IV)$ etc).

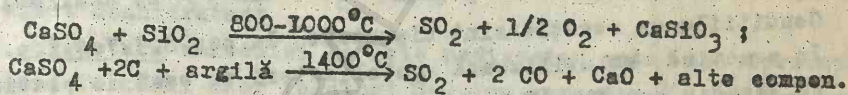
În trecut, acidul sulfuric s-a preparat prin distilarea sulfatului feric, urmată de dizolvarea SO_3 cu apă și obținerea oleumului :



În general, la fabricarea industrială a acidului sulfuric se disting câteva etape :

- obținerea SO_2 , sau mai corect a gazelor sulfuroase ;
- purificarea SO_2 din gazele sulfuroase ;
- oxidarea SO_2 la SO_3 ;
- absorbția SO_3 în apă sau în acid sulfuric concentrat.

Obținerea SO_2 se realizează prin procedee cunoscute ca arderea sulfului, a piritei, din gazele reziduale, din ghips. Dintre acestea, reține atenția varianta care folosește ca punct de plecare ghipsul când prin deshidratarea sa, sulfatul de calciu se supune disocierii termice în prezența SiO_2 sau este redus cu C, în prezența argilei :

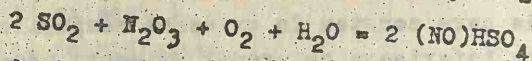


Reducerea sulfatului de calciu cu carbon, în prezența argilei, devine rentabilă, dacă fabricarea H_2SO_4 este cuplată cu cea a cimentului deoarece, slături de SO_2 se obțin și alți compuşii ca oxidul de calciu etc.

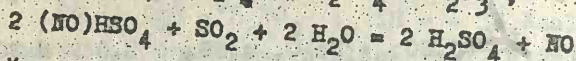
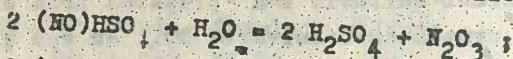
Oxidarea SO_2 la SO_3 . Acest proces se realizează pe cale catalitică. Oxidarea poate avea loc în sisteme cu cataliză omogenă, cum este procedeul cu nitroză (procedeul camerelor cu plumb), sau în sisteme cu cataliză eterogenă, cum este procedeul de contact.

Procedeul cu nitroză (metoda camerelor cu plumb sau metoda turnurilor) este relativ vechi și pe cale de abandonare. În acest scop, se folosesc instalații industriale ce conțin, în principiu, cuptoare de ardere a piritei, filtre pentru purificarea SO_2 , turnuri de reacție și turnuri de absorbție. Nitrozele sînt de fapt soluții de oxizi de azot în acid sulfuric, în care primii sînt legați chimic sau, simplu, dizolvați în acid. În turnurile de reacție se formează de fapt acidul sulfuric iar în turnurile de absorbție, se recuperează oxizii de azot cu rol de catalizatori.

În ciuda complexității proceselor care au loc, se admite că în prima fază are loc oxidarea SO_2 de către oxizii de azot (NO_x) sulfat acid de nitroxil, conform ecuației globale,



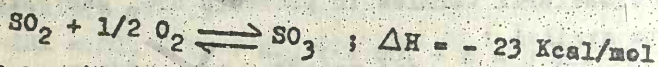
urmată de descompunerea compusului intermediar (nitroză) cu formarea acidului sulfuric și recuperarea oxizilor de azot :



Pe această cale, se obține acid sulfuric diluat, care se concentrează apoi în recipiente căptușiți cu plumb până la 78 % H_2SO_4 .

Procedeu de contact, este utilizat la scară mondială și națională. În acest scop se folosesc instalații în care se realizează aceleași operații, ca și în procedeu cu nitroză-pînă la oxidarea SO_2 la SO_3 . În procedeu de față, oxidarea SO_2 la SO_3 se face în cadrul unui proces de cataliză eterogenă iar în final se precedează la absorbția SO_3 rezultat în acid sulfuric concentrat cînd se obține oleumul, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot x\text{SO}_3$.

Principala etapă este, așa dar, oxidarea SO_2 la SO_3 care decurge conform echilibrului :

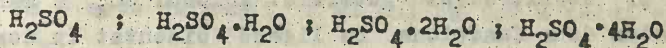


Condițiile de reacție sînt discutate la cap.8.3.7.4.1, p.204. În practică, se utilizează catalizatori pe bază de platină, oxid de vanadiu sau fer (V_2O_5 , Fe_2O_3); temperatura de lucru : 400°C și presiunea de 1 atm. Trioxidul de sulf obținut, nu se absoarbe direct în apă, din cauza formării de aerosoli foarte greu de condensat. De aceea, el se absoarbe în acid sulfuric concentrat, cînd se formează acid sufluric fumans sau oleum care este, apoi, diluat cu apă în vederea obținerii soluției de concentrație dorită.

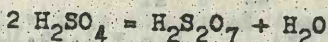
8.3.7.4.2.2. Proprietăți fizice. Structură

Acidul sulfuric se prezintă sub forma unui lichid incolor, viscos, inodor (în stare pură) cu p.t.=+10,35°C și p.f.=320°C (cu descompunere). Densitatea sa variază în funcție de concentrație: H_2SO_4 98,2 % = 1,841. Cristalizează în sistemul monoclinic cu 4 molecule de acid pe celula elementară. În cristal, anioni formează pături paralele legate prin punți de hidrogen. Conductivitatea electrică prezintă maxime și minime; maximul apare la cca 30 %, apoi scade pînă aproape de zero la concentrații de 100 % H_2SO_4 . Este solubil în apă în orice proporție; căldura de dizolvare

foarte mare (20,42 Kcal/mol, la 20°C) arată că diluarea acidului constituie un proces puternic exoterm. În consecință, pentru diluarea acidului sulfuric, se toarnă acid, în fir subțire, și sub răcire, în apă, și nu invers. În sistemul H_2SO_4 - apă, se constată existența mai multor faze cristaline, de tipul hidraților:



Gradul de hidratare crește, în general, cu scăderea temperaturii. Dintre aceștia, cei mai importanți sînt speciile H_2SO_4 și $H_2S_2O_7$; prima este de fapt un monohidrat, $SO_3 \cdot H_2O$ iar cea de a doua un produs de condensare a primului:

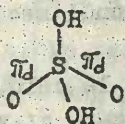


Pe baza proprietăților acido-bazice ale H_2SO_4 , se admite existența și a altor specii ca: HSO_4^- , $H_3SO_4^+$, $HS_2O_7^-$, ca rezultat al unor procese de ionizare sau chiar autoionizare.

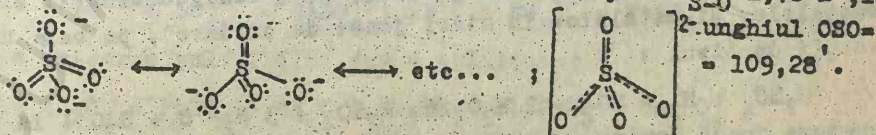
Cu apa, formează un azeotrop cu compoziția: 98 % H_2SO_4 și p.f. = 330°C. Soluțiile de SO_3 în H_2SO_4 se numesc oleum sau acid sulfuric fumans. Pentru rapoarte echimolare SO_3/H_2SO_4 , componentul major este $H_2S_2O_7$. La concentrații mai mari de SO_3 , apar și specii ca: $H_2S_3O_{10}$, $H_2S_4O_{13}$.

Fiind foarte avid de apă, are proprietatea de a funcționa ca agent deshidratant.

Structura moleculei de acid nedisociat este interpretată pe baza formării unor legături S=O, cu caracter π_{pd} , ce corespund unui aranjament tetraedric și sării de hibridizare a atomului central de sulf, sp^3 ; legăturile S-O sînt deci neechivalente, iar densitatea electronică în jurul atomului de sulf depășește octetul electronic. În formularea clasică, cu două legături dative $S \rightarrow O$, cele 4 legături S-O sînt practic echivalente.



În ionul sulfat, SO_4^{2-} , cele 4 legături S-O sînt echivalente și corespund unui aranjament tetraedric în care se regăsesc 4 legături S-O de tip σ și 2 legături π_d delocalizate. Astfel, pe baza conceptului de rezonanță, se admit structurile limită-structura reală fiind un hibrid de rezonanță: $d_{S-O} = 1,78 \text{ \AA}$, iar

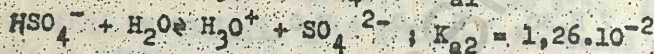
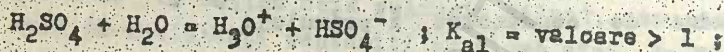


Orbitalii din care provin legăturile π sînt un orbital p de la atomul de oxigen și un orbital hibrid π de la atomul de sulf.

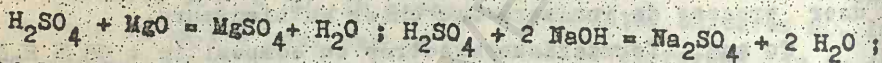
8.3.7.4.2.3. Proprietăți chimice

În general, acidul sulfuric prezintă o reactivitate mare. Astfel, el manifestă proprietățile unui acid diprotic tare, caracter redox și deshidratant puternic. Anionul SO_4^{2-} , manifestă proprietatea de a funcționa ca ligand bidentat în combinațiile complexe de tip chelat.

Proprietăți acido-bazice. Acidul sulfuric este un acid diprotic, tare, cel puțin în prima treaptă de ionizare :



Ca acid, reacționează cu oxizii bazici, cu bazele, cu metalele și deplasează acizi mai slabi din sărurile lor :

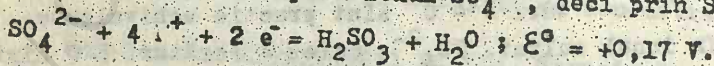


Acidul sulfuric diluat, nu manifestă proprietăți oxidante și reacționează, în principiu, cu metalele cu potențiale negative cu formare de săruri (sulfati) și eliberare de hidrogen :

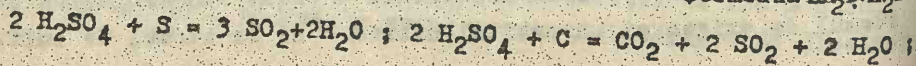
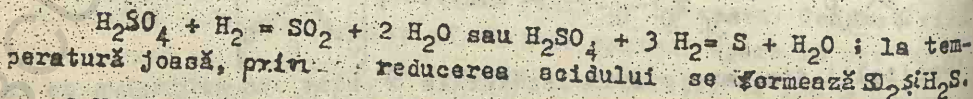


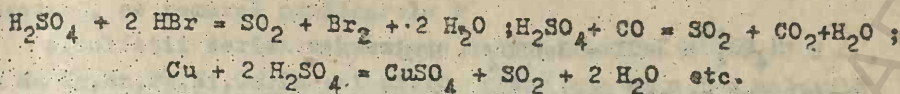
Unele metale ca Fe, Pb se pasivează sub acțiunea acidului sulfuric concentrat (plumbul se pasivează la concentrații mai mari de 60 % în H_2SO_4). Metalele situate în seria tensiunilor după hidrogen, cu excepția Au, Pt, Pd și alte metale platinice, reacționează cu acidul sulfuric concentrat, la cald, fără degajare de H_2 , dar cu reducerea S(+VI) la S(+IV) - conform unui mecanism redox.

Proprietăți redox. Acidul sulfuric concentrat și la cald, manifestă proprietăți oxidante prin ionul SO_4^{2-} , deci prin S(+VI):



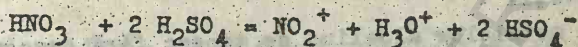
Același caracter oxidant se manifestă și la acidul în stare gazoasă, datorită SO_3 rezultat prin descompunere. Astfel, el oxidează, în diferite condiții, unele nemetale cu caracter reducător ($\text{H}_2, \text{S}, \text{P}$), o serie de metale (Cu, Hg, Bi, Ag etc), combinații ale nemetalelor și metalelor în stări joase de oxidare, pe baza unor reacții de tipul :





Acidul sulfuric este un puternic agent deshidratant. Aceasta, deoarece presiunea de vapori a acidului de concentrație mai mare decât 88 % este de numai 1 mm col Hg iar a celui de 60 %, de 3 mm col Hg.

Acidul sulfuric este un bun agent de sulfonare a substanțelor organice. În acest scop, se utilizează amestecuri sulfonante; pentru operațiile de nitrare, se utilizează amestecuri sulfonitrice pe bază de $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{HNO}_3$. Acest din urmă amestec prezintă o conductivitate electrică deosebită datorită formării unor ioni de tipul celor din reacția de mai jos :

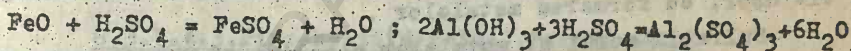


8.3.7.4.2.4. Săruri ale acidului sulfuric. Sulfati, bisulfati și sulfati dubli

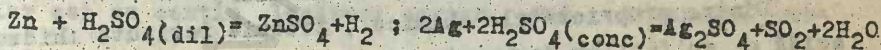
Fiind un acid diprotic, acidul sulfuric formează două serii de săruri : sulfati acizi (hidrogenosulfati - bisulfati) și sulfati neutri.

Metode de obținere. Sărurile acidului sulfuric se obțin printr-o mare varietate de metode.

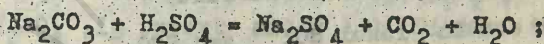
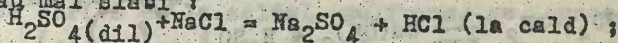
a. Reacția acidului sulfuric cu oxizii și hidroxizii metalici:



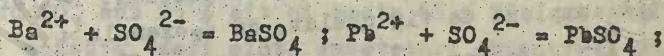
b. Tratarea metalelor cu H_2SO_4 diluat sau concentrat :



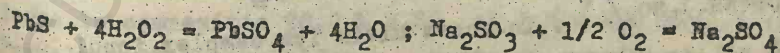
c. Din acidul sulfuric concentrat și săruri ale unor acizi mai volatili sau mai slabi :



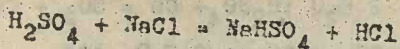
d. Sulfatii greu solubili se obțin prin reacții de precipitare, în soluție apoasă :



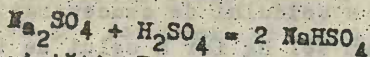
e. Oxidarea sulfurilor sau a sulfitilor :



f. Sulfatii acizi se obțin prin neutralizarea incompletă a acidului sulfuric cu baza corespunzătoare :



La fel, ei se pot obține și prin reacția dintre sulfații neutri și exces de acid sulfuric :

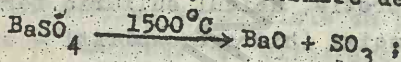


Proprietăți. În general, sulfații metalici sînt substanțe cristalizate ce conțin apă de cristalizare, ca de exemplu: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Majoritatea sulfaților sînt ușor solubili în apă. Sulfații metalelor alcaline-pămîntease și cei de plumb și argint sînt greu solubili în apă.

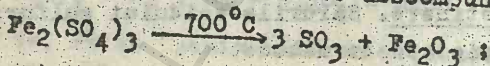
În privința comportării lor la încălzire, se pot face următoarele observații :

-sulfații metalelor alcaline se topesc fără descompunere și fierb la temperatură înaltă : Na_2SO_4 (p.t.=897°C); K_2SO_4 (1074°C);

-sulfații metalelor alcalino-pămîntease se descompun la temperaturi mai mari de 1500°C , cu formare de oxizi :



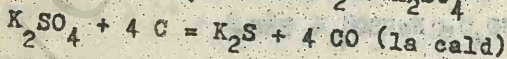
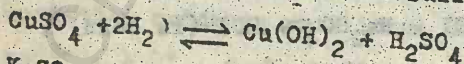
-sulfații metalelor trivalente se descompun mult mai ușor:



-sulfații metalelor nobile se descompun, de asemenea, relativ ușor, cu formarea metalelor .

Sulfații acizi ai metalelor alcaline sînt mult mai solubili decît cei neutri (ca și sulfații de amoniu).

Dintre proprietățile chimice , trebuie reținute :hidroliza acidă a sulfaților de amoniu și ai metalelor tranziționale solubili cît și posibilitatea reducerii sulfaților la sulfuri :



Toți sulfații conțin ionul SO_4^{2-} sau HSO_4^- , cu o geometrie tetraedrică.

Ionul sulfat poate juca rol de ligand bidentat în formarea unor combinații complexe de tip chelat, ca de exemplu :

$[\text{Rh}(\text{SO}_4)_3]^{3-}$; $[\text{Cr}(\text{SO}_4)_3]^{3-}$; $[\text{Coen}_2(\text{SO}_4)_2]^+$ (en = etilen-diamina) ; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]^+$; în acest ultim ion complex, ionul sulfat joacă rol de ligand monodentat.

În chimia sulfaților, de mare importanță este cunoașterea unor serii izomorfe de sulfați simplu și sulfați dubli. Dintre

acestea , se remarcă următoarele :

a.sulfatii seriei magnezice sau vitriolii, $M^{II}SO_4 \cdot 7 H_2O$, cu $M = Mg, Mn, Fe, Ni, Co, Zn$; ei pierd greu cea de a 7-a moleculă de apă legată prin punți de hidrogen la ionul SO_4^{2-} ;

b.sulfatii dubli, schünitii : $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$; magnezul poate fi înlocuit de Cu, Fe, Zn ca M^{2+} , iar potasiul , de Na, Rb, NH_4^+ etc . ;

c.sulfatii dubli, alauni : $M^I M^{III}(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$, cu $M^I = Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+ . Tl^+$ și $M^{III} = Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, Ni^{3+}, V^{3+}$ etc. Alaunii cristalizează în sistemul cubic, sub formă de octaedri mari. În soluție, proprietățile alaunilor sînt asemănătoare cu cele ale componentilor lor. Se obțin , în general, prin cristalizarea din amestecuri corespunzătoare de sulfatii simpli.

Acidul sulfuric și sulfatii prezintă multiple utilizări. Astfel, acidul sulfuric se folosește la fabricarea îngrășămintelor chimice (superfosfat), la rafinarea petrolului, în industria medicamentelor , a coloranților, a explozibililor, la fabricarea acumulatorilor, la prepararea sulfatilor ; aceștia din urmă , pe baza proprietăților lor sînt utilizați în diferite sectoare ca : chimia analitică ($BaSO_4$) , pigment alb ($BaSO_4$) , tratarea viței de vie ($CuSO_4$ în zeama bordelează), îngrășămint ($(NH_4)_2SO_4$, purificarea apei ($Al_2(SO_4)_3$), vopsitorie (alauni) etc.

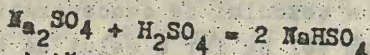
8.3.7.4.3. Piro-acizi (diacizi). Peroxo-acizi

Oxo-acizii cu legături ...S - S..., piro, se numesc piro-acizi iar cei ce conțin legături peroxo, -O-O-, de numesc peroxo-acizi.

Piroacizi . Alături de acidul piro-sulfuros (disulfuros) necunoscut, ce derivă de la acidul sulfuros, se cunoaște acidul piro-sulfuric (disulfuric) și sărurile sale , piro-sulfatii (disulfatii). Compoziția acidului piro-sulfuric, $H_2S_2O_7$, corespunde sistemului $SO_3 - H_2SO_4$, în raport molar 1:1. Dintre toate amestecurile de SO_3 și H_2SO_4 , cel ce conține 45 % SO_3 și corespunde exact formulei $H_2S_2O_7$ are cel mai înalt punct de topire. Celelalte compoziții cu SO_3 sub 25 % cît și peste 65 % SO_3 , au puncte de topire mai scăzute, deci sînt amestecuri eutectice. La încălzirea amestecului cu 45 % SO_3 , din sistem distilă SO_3 pînă se ajunge la compoziția 98,2 % H_2SO_4 și 1,8 % H_2O cu p.t.=338°C. Formal, acidul piro-sulfuric poate fi considerat ca fiind rezultatul pierderii unei molecule de apă la încălzirea a 2 molecule de acid sulfuric, deși aceasta nu constituie o metodă de



La fel, ei se pot obține și prin reacția dintre sulfații neutri și exces de acid sulfuric :

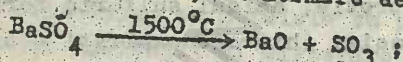


Proprietăți. În general, sulfații metalici sînt substanțe cristalizate ce conțin apă de cristalizare, ca de exemplu: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Majoritatea sulfaților sînt ușor solubili în apă. Sulfații metalelor alcalino-pămîntease și cei de plumb și argint sînt greu solubili în apă.

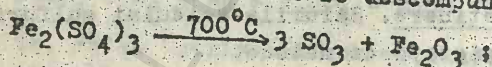
În privința comportării lor la încălzire, se pot face următoarele observații :

-sulfații metalelor alcaline se topesc fără descompunere și fierb la temperatură înaltă : Na_2SO_4 (p.t.=897°C); K_2SO_4 (1074°C);

-sulfații metalelor alcalino-pămîntease se descompun la temperaturi mai mari de 1500°C , cu formare de oxizi :



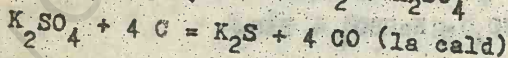
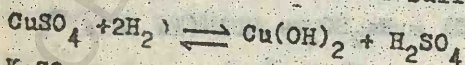
-sulfații metalelor trivalente se descompun mult mai ușor:



-sulfații metalelor nobile se descompun, de asemenea, relativ ușor, cu formarea metalelor .

Sulfații acizi ai metalelor alcaline sînt mult mai solubili decît cei neutri (ca și sulfații de amoniu).

Dintre proprietățile chimice , trebuie reținute :hidroliza acidă a sulfaților de amoniu și ai metalelor tranziționale solubili cît și posibilitatea reducerii sulfaților la sulfuri :



Toți sulfații conțin ionul SO_4^{2-} sau HSO_4^- , cu o geometrie tetraedrică.

Ionul sulfat poate juca rol de ligand bidentat în formarea unor combinații complexe de tip chelat, ca de exemplu :

$[\text{Rh}(\text{SO}_4)_3]^{3-}$; $[\text{Cr}(\text{SO}_4)_3]^{3-}$; $[\text{Coen}_2(\text{SO}_4)_2]^+$ (en = etilendiamina) ; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]^+$; în acest ultim ion complex, ionul sulfat joacă rol de ligand monodentat.

În chimia sulfaților, de mare importanță este cunoașterea unor serii izomorfe de sulfați simpli și sulfați dubli. Dintre

acestea, se remarcă următoarele :

a. sulfatați seriei magnesiene sau vitriolii, $M^{II}SO_4 \cdot 7 H_2O$, cu $M = Mg, Mn, Fe, Ni, Co, Zn$; ei pierd greu cea de a 7-a moleculă de apă legată prin punți de hidrogen la ionul SO_4^{2-} ;

b. sulfatați dubli, schöniții : $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$; magnezul poate fi înlocuit de Cu, Fe, Zn ca M^{2+} , iar potasiul, de Na, Rb, NH_4^+ etc. ;

c. sulfatați dubli, alauni : $M^{I}M^{III}(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$, cu $M^I = Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+, Tl^+$ și $M^{III} = Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, Ni^{3+}, V^{3+}$ etc. Alaunii cristalizează în sistemul cubic, sub formă de octaedri mari. În soluție, proprietățile alaunilor sînt asemănătoare cu cele ale componentilor lor. Se obțin, în general, prin cristalizarea din amestecuri corespunzătoare de sulfatați simpli.

Acidul sulfuric și sulfatați prezintă multiple utilizări. Astfel, acidul sulfuric se folosește la fabricarea îngrășămintelor chimice (superfosfat), la rafinarea petrolului, în industria medicamentelor, a coloranților, a explozibililor, la fabricarea acumulatorilor, la prepararea sulfatilor; aceștia din urmă, pe baza proprietăților lor sînt utilizați în diferite sectoare ca : chimia analitică ($BaSO_4$), pigment alb ($BaSO_4$), tratarea viței de vie ($CuSO_4$ în zeama bordelează), îngrășămint ($(NH_4)_2SO_4$), purificarea apei ($Al_2(SO_4)_3$), vopsitorie (alauni) etc.

8.3.7.4.3. Piro-acizi (diacizi). Peroxo-acizi

Oxo-acizii cu legături ...S - S..., piro, se numesc piro-acizi iar cei ce conțin legături peroxo, -O-O-, se numesc peroxo-acizi.

Piroacizi . Alături de acidul piro-sulfuros (disulfuros) necunoscut, ce derivă de la acidul sulfuros, se cunoaște acidul piro-sulfuric (disulfuric) și sărurile sale, piro-sulfatați (disulfatați). Compoziția acidului piro-sulfuric, $H_2S_2O_7$, corespunde sistemului $SO_3-H_2SO_4$, în raport molar 1:1. Dintre toate amestecurile de SO_3 și H_2SO_4 , cel ce conține 45 % SO_3 și corespunde exact formulei $H_2S_2O_7$ are cel mai înalt punct de topire. Celelalte compoziții cu SO_3 sub 25 % cit și peste 65 % SO_3 , au puncte de topire mai scăzute, deci sînt amestecuri eutectice. La încălzirea amestecului cu 45 % SO_3 , din sistem distilă SO_3 pînă se ajunge la compoziția 98,2 % H_2SO_4 și 1,8 % H_2O cu p.t. = 338°C. Formal, acidul piro-sulfuric poate fi considerat ca fiind rezultatul pierderii unei molecule de apă la încălzirea a 2 molecule de acid sulfuric, deși aceasta nu constituie o metodă de

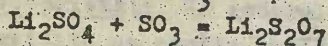
obținere a acestui acid. Principalele specii moleculare ale acidului piro-sulfuris sînt : $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$, $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$, H_2SO_4 și SO_3 .

Pirosulfatații se pot obține, în principiu, prin două metode :

- prin încălzirea sulfataților acizi :

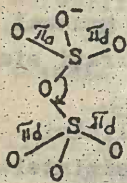
$2 \text{NaHSO}_4 = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$; reacția are loc la $t = 200^\circ\text{C}$ -la temperaturi mult mai ridicate are loc descompunerea piro-sulfatului cu formarea de sulfat și SO_3 ;

-prin acțiunea SO_3 asupra sulfataților neutri :



-prin reacția dintre oleum și sulfatați neutri se obțin piro-sulfatați acizi, ca de exemplu KHS_2O_7 , $\text{NH}_4\text{HS}_2\text{O}_7$.

În structura piro-sulfataților, cu S(VI) , are loc unirea a două unități tetraedrice printr-un colț ; unghiul de legătură SOS este de 123° . Piro-sulfatații sînt stabili numai în stare solidă ; în soluție apoasă, ei hidrolizează cu formare de ioni bisulfat.

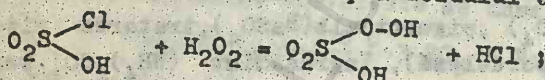


Peroxoacizi. Dintre peroxo-acizi sulfurului se cunosc : H_2SO_5 - acidul peroxo-monosulfuric (acidul Caro) și $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ - acidul peroxo-disulfuric (acidul

Marshall).

Acidul peroxo-monosulfuric H_2SO_5 , se obține prin :

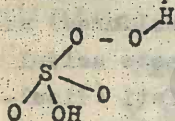
-acțiunea apei oxigenate asupra acidului clor-sulfonic :



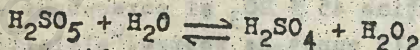
- aditia SO_3 la apă oxigenată : $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{SO}_5$;

-prin electroliza unei soluții de H_2SO_4 , de concentrație medie ; mecanismul a fost discutat la obținerea H_2O_2 .

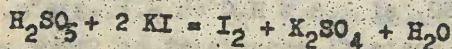
Structura sa este reprezentată mai jos și evidențiază existența legăturii peroxo alături de atomul central de sulf tetraedric :



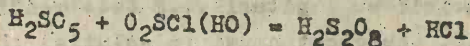
se prezintă sub forma unui compus cristalizat cu $t.f. = 45^\circ\text{C}$, solubil în apă, dar cu descompunere în soluție apoasă în H_2SO_4 și O_2 . Este totuși mai stabil decât apa oxigenată. De fapt, în soluția apoasă, el hidrolizează conform ecuației :



Este un acid diprotic, tare în prima treaptă de ionizare dar foarte slab în cea de a doua, cu proprietăți puternic oxidante (mai puternic oxidant decât acidul peroxo-disulfuric. De exemplu, oxidează foarte ușor KI :

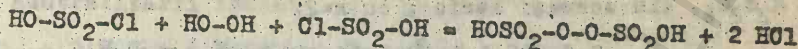


În reacție cu acidul clor-sulfonic, formează acidul peroxo-disulfuric :



Acidul peroxo-disulfuric, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, se obține prin următoarele metode :

- prin acțiunea acidului clorsulfonic asupra peroxidului de hidrogen anhidru :

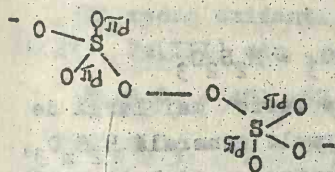


- prin electroliza unei soluții de H_2SO_4 sau $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - procedeu descris la obținerea apei oxigenate ;

- alături de H_2SO_5 , se obține prin acțiunea H_2O_2 asupra SO_3 , sulfaților sau a H_2SO_4 .

Se prezintă sub forma unei substanțe cristalizate cu p.t. = 60°C (cu descompunere). Se dizolvă în apă, alcool și mai puțin în eter etilic. Este foarte higroscopic dar mai stabil decât H_2SO_5 .

Prin studii de raze X asupra sărurilor- peroxo-disulfați, s-a stabilit structura redată mai jos, în care punctul de mijloc al

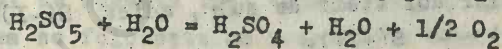
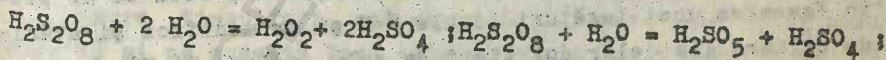


legăturii peroxidice reprezintă un centru de simetrie. Distanța $d_{\text{SO}} = 1,50 \text{ \AA}$, unghiul $\text{SOO} = 128^\circ$ iar $d_{\text{O-O}} = 1,31 \text{ \AA}$.

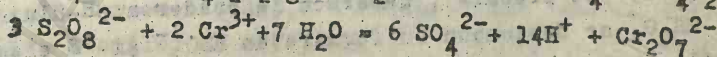
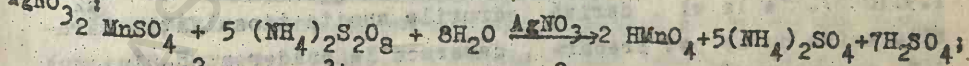
Este un acid tare, diprotic, corespunzător, cu caracter puternic oxidant.

Formează o serie de săruri de tipul $\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_8$ - în mare majoritate, solubili în apă. Sărurile alcaline sînt cele mai stabile; sarea de amoniu se descompune mai ușor, începînd cu 180°C . Prin descompunere, în mediu apos, se obțin bisulfați și O_2 .

Caracterul oxidant al acestui acid este mai atenuat decît cel al acidului H_2SO_5 , deoarece hidroliza sa este mai slabă - cînd se obțin diferiți produși corespunzători reacțiilor :



Astfel, el oxidează o serie de compuși organici cît și anorganici, ca de exemplu Cr(III) la Cr(VI), Mn(II) la Mn(VII) - în prezența AgNO_3 :



În soluții alcaline, Mn(II) este oxidat la Mn(IV) :



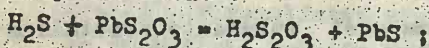
8.3.7.5.4. Oxo-acizi cu legături ...S-S...

Dintre oxo-acizii cu legături ...S-S... menționăm : acidul tiosulfuric, $H_2S_2O_3$ (cunoscut numai în soluție) ; $H_2S_2O_4$ - acidul ditionic (neizolat) - care a fost, deja studiat la combinațiile cu S(III) ; acizii politionici cu formula generală $H_2S_nO_6$, cu $n=3,4,5,6... (7,8,10,12 ?)$, la care se adaugă și acidul ditionic, $H_2S_2O_6$, din aceeași serie, cu $n=2$.

8.3.7.5.1. Acidul tiosulfuric, $H_2S_2O_3$

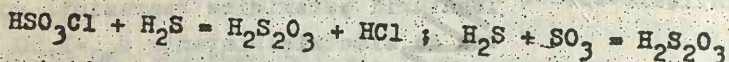
Acidul tiosulfuric, nestabil, se obține, în soluție apoasă prin :

- trecerea unui curent de H_2S printr-o soluție alcoolică de tiosulfat de plumb uscat :

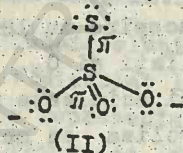
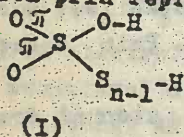


- acțiunea acizilor asupra tiosulfatilor- sistemul poate, însă, evolua spre politionați ;

- prin acțiunea H_2S asupra SO_3 sau a acidului elor-sulfonic, la temperaturi scăzute :



Acidul tiosulfuric face parte dintr-o serie mai largă de acizi mono-sulfonați ai sulfanilor, cu formula generală $H_2S_nO_3$, în care n poate lua valorile 2-6, iar pentru acidul tiosulfuric, $n=2$. Structura acizilor monosulfonici ai sulfanilor este redată prin reprezentarea (I). Structura ionului tiosulfat, $S_2O_3^{2-}$



(II) implică doi atomi de S neechivalenți, S(+I) și S(+V), într-o înconjurare tetraedrică. Totuși, distanța d_{S-S} este de numai 0,97 Å, ceea ce ar ple-

da în favoarea unei legături duble S=S și ar modifica și stările de oxidare ale celor doi atomi de sulf, adică S(-I) ar deveni S(0) iar S(+V) $\rightarrow$ S(+IV).

Acidul tiosulfuric, deși foarte puțin stabil- nefiind izolabil, este diprotic, de tărie mijlocie ($K_{a1}=2.5 \cdot 10^{-1}$ și $K_{a2}=1.9 \cdot 10^{-2}$). De la el, derivă sărurile numite tiosulfati. Sărurile acide nu se pot prepara, deoarece la scăderea pH-ului sub 4,5, ionii $HS_2O_3^-$ se descompun cu formare de HSO_3^- și S elementar.

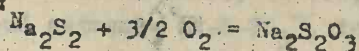
Sărurile neutre, tiosulfatii metalici, se obțin prin :

- fierberea unei soluții de sulfat alcalin cu S elementar :

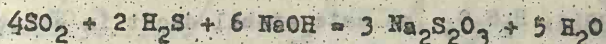


- descompunerea ditioniților - vezi cap. respectiv ;

- oxidarea sulfurilor alcaline cu O_2 direct sau cu ni-derivati aromatici :



-prin trecerea unui curent de H_2S și SO_2 , în proporție de 2:1 (pentru a evita formarea politionatilor) printr-o soluție de NaOH, cu înteruperea neutralizării înainte de punctul final) :



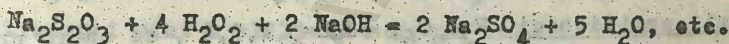
Dintre săruri, cele mai importante sînt tiosulfatii metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase care se prezintă sub formă cristalizată ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$), solubile în apă, cu excepția celei de Ag(I). Tiosulfatii metalelor grele, de Pb(II), Hg(II) și Ag(I) se transformă în sulfuri ; soluțiile lor apoase sînt mai stabile la rece și în absența aerului.

Tiosulfatii pot funcționa atât ca agenți reducători cît și ca agenți oxidanți, primul caracter fiind dominant.

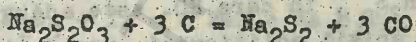
Ei reduc oxidanți ca halogeni, H_2O_2 , permanganati, săruri de Co(IV), Fe(III) etc .:



$2 Na_2S_2O_3 + I_2 = Na_2S_4O_6 + 2 NaI$; prin cele două reacții se diferențiază caracterul oxidant al halogenilor ;



Ca oxidanți, tiosulfatii sînt reduși cu cărbune la sulfură:

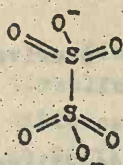


Ionul $S_2O_3^{2-}$ joacă rol ca ligand (bază Lewis) în numeroase combinații complexe, ca de exemplu : $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$, $[Ag(S_2O_3)]^-$ etc.

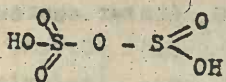
Dintre tiosulfati, cel de sodiu, dizolvă ușor halogenurile de Ag(I) și pe această bază este utilizat în fotografii ca "fixator"; de asemenea se folosește ca reactiv în chimia analitică (dozarea iodului, în prezența amidonului etc).

8.3.7.5.2. Acizii politionici

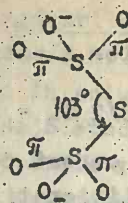
Elementul comun, se pare, din structura acizilor din seria $H_2S_nO_6$, în care $n = 3, 4, 5, 6$ - inclusiv $n=2$ (acidul ditionic) este prezența atomilor de S(V), alături de S(0) - cu excepția acidului ditionic ce conține numai S(+V). Acidul ditionic prezintă, în afară de structura simetrică (I), și una asimetrică (II). La acizii politionici , cu $n>2$, structurile sînt liniare, neplane cu atomii de sulf legați în zig-zag ; structura (III) :



(I)

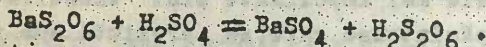


(II)

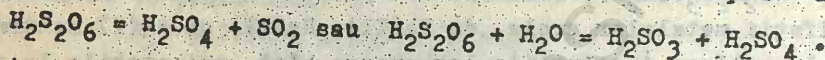


(III)

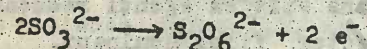
Acidul ditionic, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$, nu este stabil decât în soluție apoasă și se obține din sarea sa de Ba^{2+} la tratare cu H_2SO_4 :



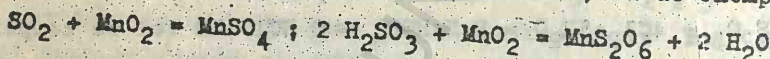
La concentrarea soluției obținute, acidul se descompune astfel :



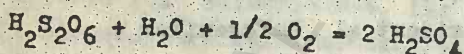
Este și motivul pentru care, acidul ditionos poate fi considerat drept un stadiu intermediar de oxidare a acidului sulfuros la acid sulfuric :



Ditionații se obțin prin oxidarea sulfiților sau a altor combinații cu S în stări mai joase de oxidare, ca de exemplu :



manifestă proprietăți slab reducătoare, trecând în sulfați :



Acizii politionici, $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$, cu $n=3,4,5,6$, se obțin prin :

-acțiunea SO_3 în CF_2Cl_2 la -78°C , asupra unei soluții eterice a unui sulfan H_2S_n , în care SO_3 este adăugat în exces. Din mediul de reacție, acizii politionici precipită sub formă de eterați, $\text{H}_2\text{S}_{n+2}\text{O}_6 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$;

-prin reacția complexă dintre H_2S și H_2SO_3 (licoarea lui Wackenroder), când alături de acid tetratonic și pentatonic se mai formează și : coloidal. Mecanismul formării acestor specii este foarte complex și presupune apariția unor intermediari de tipul $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$ (acid tiosulfuros), SO_3^{2-} , HSO_3^- etc. ;

-oxidarea tiosulfaților, ca de exemplu :

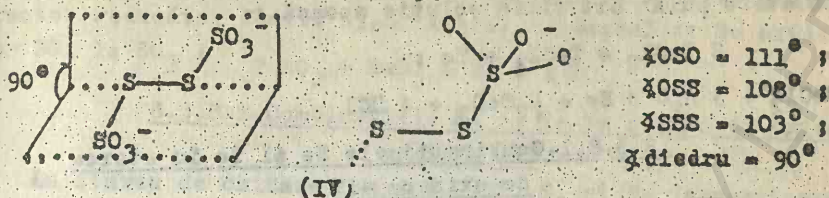


Acizii politionici sînt cunoscuți numai în soluție. Stabilitatea lor scade cu concentrația soluțiilor. În mediu anhidru sînt instabili. În stare liberă, se descompun rapid cu formare de S, SO_2 și, uneori, acid sulfuric.

În structura acizilor politionici, de tipul III, configurațiile atomilor de sulf marginali sînt aproximativ tetraedrice.

În acidul tritronic, cele două tetraedre au un colț comun în care se află un atom de sulf, cel din mijlocul catenei (structura III).

În acidul tetratronic, se conține anionul $S_4O_6^{2-}$ - structura IV, cele două segmente $\dots S-SO_3^-$, formează un unghi diedru de 90° .

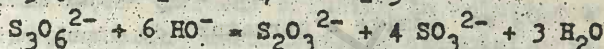
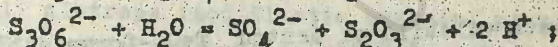
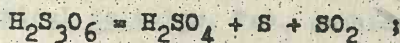


Deci configurația lanțurilor de sulf din anionii $S_nO_6^{2-}$ este asemănătoare cu cea a segmentelor din structura S_8 .

În anionul pentatonicat, $S_5O_6^{2-}$, există un plan de simetrie ce trece prin atomul de sulf din mijlocul lanțului.

Acizii polibazici sînt acizi diprotici tari și formează săruri, dintre care tritonații sînt cei mai instabili.

Sînt agenți reducători oxidîndu-se la sulfați. Descompunerea lor are loc după schema diferite, în funcție de pH și concentrație, Astfel, se formează γ , SO_2 , SO_3^{2-} etc :



Tetratonații sînt stabili în soluție neutră, și se obțin prin oxidarea tiosulfaților cu iod (reacție întîlnită în chimia analitică) :

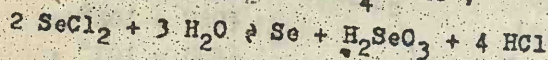
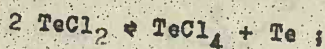
$$2 Na_2S_2O_3 + I_2 = 2 NaI + Na_2S_4O_6$$

8.3.8. Combinațiile selenului și telurului în stări de oxidare pozitive (halogenuri, oxizi, oxo-acizi oxo-săruri)

În seria S, Se, Te, Po, stabilitatea compuşilor în starea maximă de oxidare, descrește odată cu creșterea numărului atomic al elementului. Astfel, dintre toate stările de oxidare, pozitive, +II, +IV și +VI, la diada Se-Te, combinațiile cu E(+IV) manifestă caracter oxidant mai puternic decît cele cu S(IV), care se accentuează și la starea maximă de oxidare +VI. Cu alte cuvinte, Se(IV) și Te(IV), ca reducători mult mai slabi decît S(IV), necesită pentru oxidare specii chimice cu caracter puternic oxidant.

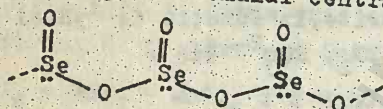
Dintre combinațiile cu Se(II) și Te(II), mai studiate sînt cele de tipul halogenurilor, EX_2 , a căror stabilitate crește în seria $S < Se < Te$. Halogenurile de tip E_2X_2 , tipice sulfurului, nu

sînt cunoscute în cazul Se și Te. Combinațiile EX_2 , cu E-Se și Te, conțin legături covalente cu caracter parțial ionic ; TeX_2 are caracter de sare, $Te^{2+}, 2X^-$. Stabilitatea relativ mică a acestor combinații este reflectată de tendința lor de a disproporționa atît în stare pură cît și în soluție apoasă :



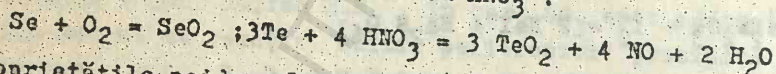
8.3.8.1. Combinații ale Se și Te în starea de oxidare +IV

Selenul și telurul, în starea de oxidare +IV, formează combinații de tipul oxidizilor, EO_2 , halogenurilor, EX_4 , oxihalogenurilor, EOX_2 și anionilor complecși EO_3^{2-} , $[E(OH)_6]^{2-}$ și $[EX_6]^{2-}$ prezenți în oxo-acizi, oxo-săruri și săruri complexe . În contrast cu sulfurul, hibridizarea sp^2 nu mai este caracteristică compuşilor cu Se(+IV) și Te(+IV) ; astfel dioxidii, EO_2 (SeO_2 și TeO_2) prezintă o structură de polimeri ce conțin structuri în lanț ce corepund hibridizării sp^3 a atomului central :

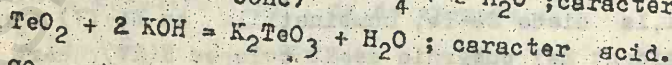
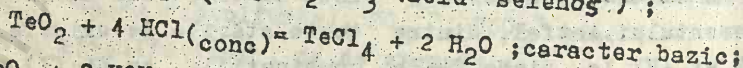
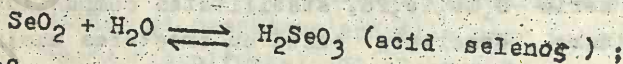


Structura de mai sus este valabilă și pentru TeO_2 -forma albă. Pentru forma cenușie a TeO_2 se admite o structură de tipul rutilului cu atomul central de Te hexacoordinat.

Oxidii, EO_2 , se obțin fie prin arderea elementelor în aer, fie prin oxidarea nemetalului cu HNO_3 :



Proprietățile acide ale acestor oxizi, mai slabe decît la SO_2 , scad de la Se la Te : SeO_2 este ușor solubil în apă și are caracter de anhidridă, în timp ce TeO_2 -greu solubil în apă, manifestă proprietăți amfotere :



În timp ce H_2SO_3 este cunoscut numai în soluție, acidul selenios, H_2SeO_3 poate fi izolat în stare liberă sub forma unui produs alb, deliquescent în aer. Acidul telurous, H_2TeO_3 prezintă o mare tendință de polimerizare astfel că se pot separa mai multe varietăți de $TeO_2 \cdot xH_2O$. Acestea se obțin , de regulă, prin acțiunea acizilor

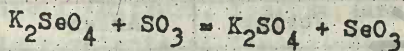
asupra teluritilor. Deși combinațiile cu Se(+IV) și Te(+IV) sînt mai stabile decît cele cu S(+IV), proprietățile oxidante ale primelor sînt mai pronunțate decît la compuşii SO₂ sau H₂SO₃; în același timp compuşii cu Se(+IV) și Te(+IV) manifestă caracter reducător foarte slab. Astfel, dioxidul de Se oxidează ușor SO₂ la SO₃:

$$2 \text{SO}_2 + \text{SeO}_2 = \text{Se} + 2 \text{SO}_3$$

8.3.8.2. Combinațiile Se și Te în starea de oxidare maximă, +VI

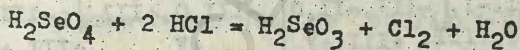
La starea de oxidare maximă, +VI, Se și Te formează combinații de tipurile: EO₃, H₂SeO₄, H₆TeO₆ și sărurile corespunzătoare ale acizilor selenic și orto-teluric.

Trioxidul de selen, SeO₃, se aseamănă cu SO₃, fiind cunoscut sub forma a două modificații, SeO₃ vitros și SeO₃-cu aspectul azbestului. Are caracter de anhidridă și reacționează puternic cu apa formînd acidul selenic, H₂SeO₄. Este un oxidant mult mai energic decît SO₃. Trioxidul de selen se obține prin reacția dintre SO₃ și selenitul de potasiu:



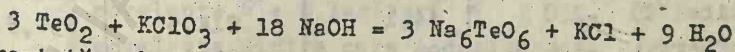
Trioxidul de telur, TeO₃, anhidrida telurică, prezintă două modificații alotrope: modifiacția cenușie, practic, insolubilă în apă și modifiacția galbenă solubilă în soluții concentrate de alcalii. Se obține prin deshidratarea acidului orto-teluric. Caracterul său acid este mai slab decît la SeO₃.

Acidul selenic, H₂SeO₄, un produs cristalin, alb, cu p.t. = -62,40°, se descompune ușor prin încălzire la o temperatură superioară punctului de topire, cu formare de oxigen. Este, așa dar, mai puțin stabil decît acidul sulfuric dar are un caracter oxidant mult mai pronunțat. Astfel el oxidează ușor HCl la Cl₂:



Se comportă ca un acid diprotic - mai slab decît H₂SO₄, și formează săruri de tipul selenitilor.

Acidul orto-teluric, H₆TeO₆, care conține anionul TeO₆⁶⁻ cu geometrie octaedrică, se obține prin reacția în topitură a TeO₂ cu alcalii în prezența unui oxidant:



Se prezintă sub forma unui solid alb, ușor solubil în apă, cu proprietăți slab acide (K₁ = 2.10⁻⁸; K₂ = 3.10⁻¹⁵). Formează săruri de tipul hidrogeno-teluraților: Na₂H₄TeO₆ și Na₄H₂TeO₆.

9. Nemetale din grupa a V-A. Azot, fosfor, arsen, stibiu

Grupa a V-a cuprinde două nemetale tipice, azot și fosfor, apoi două elemente cu caracter de semimetale, arsen și stibiu și un element cu caracter metalic, bismutul. Dintre acestea, doar ultimul nu va fi studiat alături de primele patru care se caracterizează prin furția dominantă de metal. În acest fel, grupa a V-A constituie o familie mai puțin omogenă, proprietățile ei înscriindu-se între cele ale azotului- nemetal tipic, și cele ale bismutului, care posedă caracter metalic pronunțat.

Configurația electronică periferică a atomilor acestor elemente este deci ns^2np^3 , ce imprimă caracteristicile elementelor din blocul p.

Principalele proprietăți fizice și atomice ale elementelor din grupa a V-a sînt prezentate în tabelul 9.1.

Tabelul 9.1. Principalele proprietăți fizice și atomice ale elementelor din grupa a V-a

Proprietăți	Azot	Fosfor	Arsen	Stibiu
Număr atomic (Z)	7	15	33	51
Configurație electronică	/He/ Zs^2sp^3	/Ne/ $3s^23p^3$	/Ar/ $3d^{10}4s^24p^3$	/Xe/ $4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$
Atomicitatea moleculei	N_2	P_4	As_4	Sb_4 și Sb_2
Raza covalentă (Å)	0,70	1,10	1,21	1,41
Raza ionică (Å):				
E^{3-}	1,71	2,12	2,22	2,45
E^{3+}	-	-	0,19	0,90
Stări de oxidare	-III, -II, -I, 0, +I, +II, +III, +IV, +V	-III, -II, 0, +III, +V	-III, 0, +III, +V	-III, 0, +III, +V
Electronegativitate	3,05	2,19	2,0	1,90
Potențial de ionizare, I (eV)	14,57	10,52	9,83	7,30
Stare de agregare	gaz	solid	solid	solid
Punct de topire (°C)	-210	44,1	814,5	630,5
Punct de fierbere	-195,8	280,5	610 (subl)	1440,0
Densitate (gaz)	1,25	2,34 (violet)	3,9 (galben)	5,3

În seria de mai sus, caracterul nemetalic scade de la N la Sb(Bi). "Aza covalentă crește cu creșterea numărului sistemului Z; deoarace, în mod corespunzător, scade și electronegativitatea atomilor, în același sens scade și polarizabilitatea și deci caracterul covalent al legăturilor chimice pe care le formează.

Toate aceste elemente, în afară de Bi, există în mai multe forme alotrope, dintre care forma nemetalică (singura la azot) și una sau mai multe forme metalice. Stabilitatea formei nemetalice scade odată cu scăderea electronegativității elementului.

Potențialele de ionizare de ordinul I sînt ridicate astfel că aceste elemente prezintă o capacitate redusă de a pierde electroni pentru a forma ioni pozitivi. În adevăr, azotul și fosforul formează combinații covalente, în timp ce ioni pozitivi, N^{3+} se formează cu probabilitate mai mare într-o serie de compusi cu Sb și Bi. Afinitatea pentru electroni atinge valori relativ ridicate, ceea ce explică formarea ionilor negativi N^{3-} , P^{3-} , As^{3-} , dar care sînt stabiliizați numai în rețelele cristaline din compusi corespunzători (nitruri, fosfuri, arseniuri).

Razele covalente și ionice prezintă variații regulate cu Z și explică formarea legăturilor ionice sau covalente. Tendința de încatenare a acestor elemente este relativ scăzută; ea este mai evidentă la azot, ca de exemplu în legături ca $-N=N-$ sau $=N=N=$, mult mai stabile decît cele de tip $-P=P-$ sau $-As=As-$. Încatenarea este favorizată de atomii de oxigen în compusi în starea de oxidare +V (P_4O_6 , P_4O_{10} , As_4O_{10} etc).

Dacă tendința atomilor de a forma legături ionice crește cu Z, în același sens scade capacitatea lor de a forma legături covalente. - caracteristică azotului și fosforului.

Numărul maxim de covalențe pe care le pot forma atomii acestor elemente depinde de configurația periferică, deci de perioada căreia îi aparține elementul respectiv. Atomul de azot, fără orbitale d, în structura învelișului exterior, poate forma maximum 4 covalențe, ca în compusi: $R-N \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow \end{smallmatrix}$, NH_4^+ , NR_4^+ etc.

Cele 4 covalențe pot fi realizate în diferite moduri, și anume:

- 3 covalențe σ + o legătură dativă: NH_4^+ ; sp^3
- 3 covalențe σ + o legătură π : NO_2^- , $R-NO_2$, $>N=N<$; sp^2 ;
- 3 covalențe, dintre care 1 legătură σ + 2 legături π : $N=N$;

$-C \equiv N$: etc.; sp . La atomul de azot rămîne un dublet

neparticipant care se găsește într-un orbital molecular de nelegătură (OMNL sau OM^{nb}).

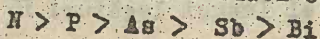
Azotul poate forma cu el însuși legături $\pi(pp)$, ca în mole-

cula de dinitrogen, $\text{N}=\text{N}$. La omologii săi superiori, asemenea legături nu se mai pot forma din cauza creșterii pronunțate a volumelor atomice care face imposibilă suprapunerea orbitalilor p_x sau p_y . Legături π poate forma atomul de azot și cu alte elemente din perioada a II-a (O, C).

Celelalte elemente, P, As și Sb, pot forma, în principiu, compusul de oxigen, legături π , deoarece atomii lor prezintă în structura periferică orbitale d în care au loc promovări ale electronilor din orbitalii s sau p și care, deci, pot fi implicați în hibridizări. Pe de altă parte, tăria legăturilor π scade odată cu creșterea volumelor atomice ale elementelor, astfel că, în cazul Sb (și în special la Bi), caracteristica de bază rămâne capacitatea lor de a forma legături covalente. Așa se explică de ce Sb și Bi formează anioni cu un număr de coordinare mai mare decât 4 sau 5 - până la 6, corespunzător realizării a 6 covalențe simple ($[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$, $[\text{BiX}_6]^-$).

În mod corespunzător, se poate discuta și variația numărului de coordinare și geometria compuşilor elementelor din serie cu alte elemente. Astfel, la azot, numărul maxim de coordinare față de oxigen, hidrogen și halogeni este 4; geometria moleculelor se desfășoară între cea digonală (sp) până la cea tetraedrică (sp^3). Pentru ceilalți atomi, numărul maxim de coordinare poate depăși valoarea 4 sau 5, atingând chiar la fosfor, cifra 6. De exemplu, numărul de coordinare maxim al fosforului față de oxigen este 4 (la fel ca și pentru hidrogen), în compuşii ca: H_3PO_4 , PH_4^+ , dar atinge cifra 6 față de halogeni (PX_6^-). La fel se petrec lucrurile și cu celelalte elemente, ca de exemplu: numărul maxim de coordinare al As și Sb față de hidrogen este 4, dar el atinge valoarea 6 (relativ ușor) în compuşii cu oxigenul sau cu halogenii (AsH_4^+ , $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$, AsX_6^{3-} , BiX_6^{3-}). Geometria compuşilor tetracoordinați Cu, As și Sb este de tip tetraedric, a celor cu n.c.=5, bipiramidal-trigonală (sp^3d) iar a celor cu n.c.=6- octaedrică (sp^3d^2).

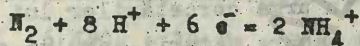
În sările de oxidare negative, -III, -II, -I, elementele grupei a V-A formează compuşii cu elemente mai slab electronegative, deci cu elemente electropozitive cum sînt hidrogenul și metalele. Practic, este vorba de hidrurile lor, NH_3 , N_2H_4 , PH_3 , P_2H_4 , AsH_3 etc., cît și de săruri de tipul nitrurilor, forfurilor, etc. (Na_3N , Ca_3N_2 , Na_3P etc.). În acest sens, stabilitatea stării de oxidare -III scade odată cu creșterea lui Z, în serie:



În același sens, scade și stabilitatea hidrurilor lor cît și reacțivitatea acestor compuși.

În stările de oxidare pozitive, +III și +V, elementele grupei formează compuși (legături) cu elemente cu electronegativitate mai mare (O, halogeni). Stabilitatea stării maxime de oxidare, +V, scade în grupă odată cu creșterea lui Z, datorită tendinței electronilor din orbitalul s de a se transforma într-o pereche inertă (prin creșterea efectului de penetrație a electronilor s). Așa dar, combinațiile oxigenate și cele cu halogenii ale Sb(V), și în mod special ale Bi(V), vor manifesta un caracter oxidant, din ce în ce mai pronunțat față de combinațiile analoage cu azot sau fosfor.

Spre deosebire de elementele nemetaleice din grupele VII-A și chiar VI-A, potențialele redox ale celor din grupa a V-A, pentru procesul $E + 3e = E^{3-}$, sînt mult mai mici și descreșc cu creșterea numărului atomic Z. Elementele vor fi oxidanți foarte slabi. Din punct de vedere termodinamic, stabilitatea combinațiilor lor se apreciază pe baza cunoașterii valorilor ΔG° . Pentru aceleași condiții, se constată o stabilitate foarte mare a moleculei de azot în comparație cu ceilalți compuși. Numai ionul NH_4^+ este mai stabil decît N_2 , deoarece, la pH=0, valoarea ΔG° , pentru sistemul :

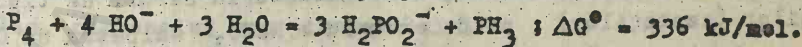
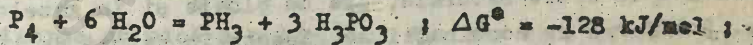


este mai mică (-158 kJ/mol) decît valoarea de referință.

Din acest punct de vedere, oxizii azotului și majoritatea oxo-acizilor săi sînt compuși endotermi ($\Delta G^\circ > 0$) și deci sînt nestabili, avînd tendința de a participa la numeroase procese redox.

Astfel, N_2H_4 , NH_2OH , $H_2N_2O_2$ disproporționează, sau acționează, în principal, ca reducători iar cei de tipul HNO_3 , N_2O_4 , acționează ca oxidanți.

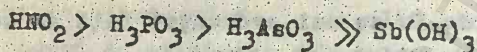
În cazul fosforului, cu excepția PH_3 și P_2H_4 , combinațiile sale sînt mai stabile decît elementul însuși. De exemplu, fosforul disproporționează după diferite scheme :



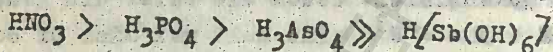
În mod asemănător, acidul hipofosforos, este instabil și disproporționează ușor, în timp ce H_3PO_3 , mai stabil, disproporționează mult mai încet. Acidul fosforic, cu ΔG° puternic negativă, este stabil (caracter oxidant foarte slab).

În concluzie, toți oxizii azotului sînt combinații endoterme, necompare, în timp ce oxizii celorlalte elemente sînt compuși exotermi, cu tendința de dimerizare (polimerizare). Caracterul lor acid scade de la azot către următorii termeni, astfel că Sb_2O_3 este amfoter iar Bi_2O_3 are caracter bazic.

Toate elementele formează oxo-acizi în stările de oxidare pozitive: $(\text{HNO})_2 \cdot \text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ - acid hiponitros, cu N(I); seria cu E(+III), HNO_2 (nitros) fosforos, arsenios, și seria cu E(+V), HNO_3 (nitric) arsenic, stibic? Oxo-acizii la starea de oxidare +III, sînt acizi monoprotic slabi, a căror tărie scade în serie:



Caracterul reducător se atenuează în același sens. Pentru starea de oxidare +V, caracterul, acid scade în aceeași ordine, adică:



Pe baza celor arătate mai sus, se poate astfel demonstra că primul element - azotul, ocupă o poziție specială în grupa a V-A. Fosforul și arsenul se aseamănă mai mult între ele, iar stibiul (antimoniul) și bismutul au și ele, pe de altă parte, multe elemente comune.

9.1. Azotul și combinațiile sale

Azotul a fost descoperit în urma cercetărilor lui H. Cavendish (1784) și A.L. Lavoisier (1786) asupra naturii aerului și a oxizilor de azot. A fost numit de Lavoisier, azot (azoticos = nu întreține viața). Ulterior, prin descoperirea faptului că acidul azotic (nitric) derivă de la azot, J.A. Chaptal l-a numit nitrogenium (nitrum și gennaio = generator de salpetru).

9.1.1. Stare naturală. Obținere

Azotul, un element destul de răspîndit în Univers, se găsește atât sub formă liberă cît și combinată. Sub formă liberă, se găsește în aer, alături de oxigen, în proporție de 79,06 % în volum și 76,8 % în greutate. În cantități mici, se găsește în stare dizolvată în apele naturale, apa de ploaie și în gazele vulcanice. Sub formă de combinații se găsește în săruri de tipul nitratilor (azotaților), ca de exemplu: NaNO_3 - salpetru de Chile, KNO_3 - salpetru de Indie, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - salpetru de Norvegia, ca HNO_3 sau HNO_2 - în urma formării oxizilor de azot, în atmosferă, și dizolvării lor în apa de ploaie, cît și în compuși organici.

Constanța procentului de azot în atmosferă se explică printr-o contrabalansare a proceselor de extragere a sa din aer

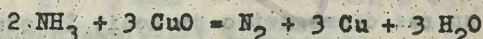
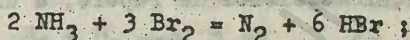
prin acțiune bacteriană, chimică și electrică și eliberarea sa în aer ca rezultat al descompunerii compuşilor organici cu azot prin acțiunea bacteriilor sau prin combustie.

Metode de obținere. În principiu, azotul se poate obține atât prin metode fizice cât și prin metode chimice.

Metodele fizice sînt utilizate la scară industrială. Astfel, se obțin cantități mari de azot prin distilarea fracționată a aerului lichid. Azotul avînd un punct de fierbere mai coborît (-196°C), distilă înaintea oxigenului. În acest scop, se utilizează coloane de rectificare a căror funcționare este descrisă în prima parte a cursului de față. Ulterior, azotul este purificat fie prin trecerea sa prin tuburi care conțin cupru încălzit (care reține oxigenul), fie prin amestecare cu hidrogen și trecerea sa peste un catalizator de Ni, la cald. Azotul se livrează în butelii de gaze comprimate la 150-200 atm.

Metode chimice. În principiu, azotul se poate obține din orice compus al său, fie prin reducere fie prin oxidare; compuşii azotului în stări de oxidare inferioare sînt oxidați la $\text{N}(\text{O})$ iar cei în stări de oxidare superioare vor fi reduși la $\text{N}(\text{O})$. Astfel de procese au la bază următoarele variante :

- oxidarea compuşilor cu $\text{N}(-\text{III})$:



- reducerea unor combinații cu $\text{N}(\text{V})$ sau $\text{N}(\text{+III})$:

$6 \text{KNO}_3 + 10 \text{Fe} = 3 \text{N}_2 + 5 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{K}_2\text{O}$; reacția are loc în topitură ;

- descompunerea termică a unor combinații cu azot, în cursul căreia au loc, de asemenea, procese redox, ca de exemplu :

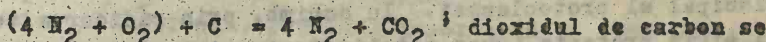
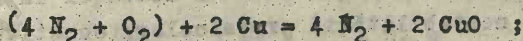
-descompunerea azidelor metalice :



-descompunerea termică a unor săruri :

$\text{NH}_4\text{NO}_2 \xrightarrow{70^{\circ}\text{C}} \text{N}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$; reacția are loc în soluție apoasă ;
 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \xrightarrow{100^{\circ}\text{C}} \text{N}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + 4 \text{H}_2\text{O}$

-fixarea chimică a oxigenului din aer cu ajutorul cuprului metalic, cărbunelui sau pirogalolului :



elimină prin absorbție în apă sub presiune.

9.1.2. Proprietăți fizice, Structură moleculară

În condiții normale, azotul este un gaz incolor, inodor și insipid. Azotul natural constă din doi izotopi stabili cu numerele de masă 14 și 15 în raport 99,63:0,37. S-au obținut și o serie de izotopi radioactivi, emițători de electroni. Densitatea azotului atmosferic în raport cu aerul este 0,972 iar a celui chimic pur de 0,967. Punctele de topire, respectiv de fierbere sînt foarte scăzute. Molecula este diatomică cu legături puternice între cei doi atomi identici, cu electronegativitate mare; energia de disociere a moleculei este mare $\Delta H = + 225 \text{ Kcal/mol}$. Stabilitatea moleculei de azot, N_2 , explică inerția sa și deci reactivitatea sa foarte scăzută. Numai la 5000°C , disocierea atinge 26 %. Prin acțiunea descărcărilor electrice, se obțin atomi liberi de azot care sînt foarte reactivi.

Este puțin solubil în apă; la 20°C , coeficientul de absorbție este 0,01542. Se dizolvă în cantități mici în unele metale, cînd, în special în cazul metalelor din familia ferului, are loc creșterea rezistenței metalelor la rupere, a durității și a celei la coroziune.

Azotul este un gaz diamagnetic și deci, în stare fundamentală, molecula nu conține electroni impari (necuplați). Configurația orbitală a moleculei, pe baza teoriei orbitalilor moleculari este: $KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\sigma_{2p_z})^2$. Legătura între cei doi atomi este asigurată prin covalența triplă: 1 legătură σ + 2 legături π , cu ordinul de legătură OL = 3. Distanța N - N este de numai 1,095 Å.

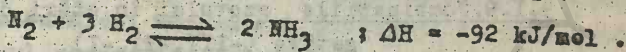
În general, constantele fizice ale azotului molecular sînt foarte apropiate de cele ale oxidului de carbon, CO, deoarece au același număr de electroni și aceeași sarcină nucleară. Astfel de molecule (substanțe) sînt izostere (izoelectronice) și au și aceeași geometrie (liniară, sp).

9.1.3. Proprietăți chimice

În condiții normale, azotul este foarte puțin reactiv. El a fost considerat destul de inert datorită absenței în natură a combinațiilor și a nestabilității proteinelor, constituentul principal al protoplasmei. În schimb, prin ridicarea temperaturii și în prezența unor catalizatori, cînd se activează sau trece în stare atomică, reacționează cu o serie de substanțe simple sau compuse, rezultînd compusi stabili ca amoniacul sau

nitruri. Formarea a 3 covalențe, permite, apoi, prin intermediul perechii de electroni neparticipanți, realizarea unei legături covalent-coordinative (dative) - cu atomul de azot ca doner de electroni.

Azotul se combină cu hidrogenul la presiune înaltă (300-1000 atm), temperatură de 500°C și în prezența unor catalizatori (Fe_2O_3 pe diferiți suportți) și formează amoniacul :

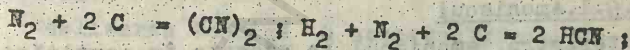


Echilibrul este deplasat în sensul formării amoniacului , cu efect exoterm dacă se lucrează la temperaturi relativ scăzute și la presiuni ridicate (în același sens are loc și mărirea numărului de moli). În practică, pentru a obține viteze de transformare mai ridicate, se lucrează la cca 500°C ; peste aceasta, are loc descompunerea amoniacului. Prezența catalizatorilor micșorează energia de activare.

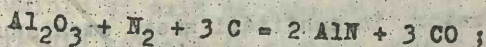
Sub acțiunea descărcărilor electrice (arc electric), azotul se combină cu oxigenul și formează monoxidul de azot :



Deși se cunosc derivații halogenați ai azotului, aceștia nu se obțin pe cale directă. În reacție cu carbonul , se stabilește un echilibru cu formare de dician, $(\text{CN})_2$. Dacă se lucrează și în prezența hidrogenului, se formează acid cianhidric ; la 900°C, randamentul în HCN este de cca 5 % iar în arc electric el atinge chiar 33 % :



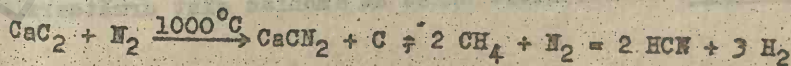
Azotul se combină direct cu Si și B (la 1000°C) formând nitrurile respective (Si_3N_4 , BN); nitrurile se pot forma și prin reacția unui amestec de $\text{N}_2 + \text{C}$, cu oxizi metalici, ca de exemplu :



În reacție cu metalele , formează nitruri, cu proprietăți diferite. Cu litiul, reacționează chiar la temperatura obișnuită iar cu celelalte metale - la temperaturi ridicate (de până la 1000°C) :



În practica industrială, prezintă importanță și alte reacții ale azotului ca de exemplu, cele cu combustia de calciu și cu metapul , cu obținerea cianamidei de calciu și respectiv, acidului cianhidric :



Utilizările azotului. În laborator, azotul este utilizat drept atmosferă inertă pentru protecția substanțelor ușor oxidabile. În sinteza anorganică și organică, este folosit la obținerea unei game foarte variate de compuși ca de exemplu : amoniac, acid nitric, cianamida de calciu, îngrășăminte nitrice, medicamente, explozivi. Azotul se utilizează în procesul de tratare a oțelului în procedeul nitrurării.

9.1.4. Combinațiile azotului în stări de oxidare negative (-III, -II, -I)

În stările de oxidare inferioare, negative, azotul formează combinații cu hidrogenul și cu metalele, de tipul hidrurilor și respectiv nitrurilor. Hidrurile conțin azotul de azot în cele trei stări de oxidare și anume NH_3 , cu N(-III)- amoniacul, $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ cu N(-II)- hidrazina și acidul azothidric (hidrazoic), HN_3 , în care gruparea N_3^- joacă rolul unui fragment încărcat cu o sarcină negativă. La aceștia, se mai adaugă un compus oxigenat, $\text{H}_2\text{N}-\text{OH}$, hidroxil-amina, în care atomul de azot are starea de oxidare -I.

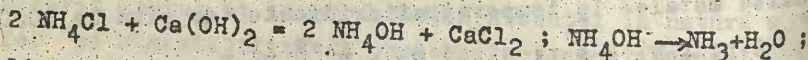
Nitrurile sînt combinații binare ale azotului cu metalele în care atomul de azot se găsește, formal în starea de oxidare -III (Ca_3N_2 , AlN etc.). În funcție de natura legăturii chimice, acestea au proprietăți diferite (nitruri ionice, covalente și interstițiale). În afară de acești compuși, azotul formează cu metalele azide (săruri ale acidului azothidric (NaN_3), amide sau amiduri, ce conțin radicalul sau ionul $-\text{NH}_2$ și imide sau imiduri-compuși care conțin radicalul $=\text{NH}$.

9.1.4.1. Amoniacul

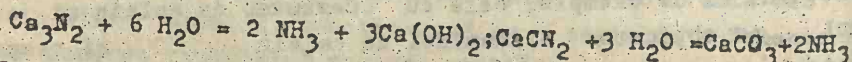
În atmosfera terestră, amoniacul se găsește în cantități mici sub formă dizolvată în apele râurilor sau aemărilor. El a fost identificat într-o serie de planete (Jupiter, Saturn). Se găsește în cantități mai mari în fumerolele vulcanilor.

Obținere. În laborator, în cantități mici, amoniacul se poate obține prin următoarele metode :

-deplasarea amoniacului, ca bază slabă, din săruri de amoniu cu baze mai tari :



-hidroliza nitrurilor, a cianamidei de calciu sau a amidelor, azidelor etc.:



În industrie, principalele surse de amoniac sînt următoarele :

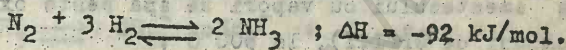
a. Amoniacul este un produs secundar al prelucrării rezidelor de cocserie și al gazului de iluminat. Cărbunii de pământ conțin 0,5-1,5 % azot sub formă de combinații organice care prin distilarea uscată a cărbunilor, se transformă în amoniac, azot molecular, acid cianhidric etc. Prin absorbția amoniacului în apă, se obțin ape amoniacale, din care amoniacul este eliberat prin metode cunoscute.

b. Mult timp, amoniacul a fost obținut pe scară industrială, prin hidroliza cianamidelor de calciu. Procedul a fost abandonat, deoarece compusul respectiv și-a găsit alte utilizări mai eficiente în sinteza organică și anorganică.

c. Metoda cea mai adecvată obținerii amoniacului pe cale industrială este sinteza din elemente.

Obținerea industrială a amoniacului prin sinteză

Sinteza amoniacului din elemente se realizează pe baza echilibrului :



În sensul direct, reacția este exotermă, însoțită de o puternică contracție de volum. Astfel, randamentul în amoniac, crește dacă se operează la temperaturi coborâte și la presiuni mari. Prezența unor catalizatori mărește viteza de reacție..

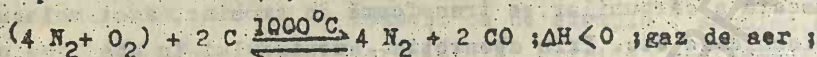
Studiul experimental al acestui echilibru în prezența catalizatorilor a fost realizat de F. Haber, profesor la Universitatea din Karlsruhe (1905). Acesta a utilizat drept catalizatori, fierul, uraniul și osmiul și a constatat că este necesar găsirea unor sisteme catalitice, eficiente, ieftine, de tipul metalelor în prezența unor promotori.

Realizarea tehnică a procedurii se datorează lui C. Bosch de unde și denumirea procedurii, Haber- Bosch. În procedul respectiv, se lucrează la 200 atm, $t=500^\circ\text{C}$ iar catalizatorul este preparat prin reducerea unui amestec de oxizi de Fe(II) și Fe(III), oxid de aluminiu și oxid de potasiu, cu un amestec de H_2 și N_2 la temperatura din coloana de sinteză. Catalizatorul propriu-zis este fierul metalic iar oxidul de aluminiu are rol de promotor sau activator. Peste $550-600^\circ\text{C}$, amoniacul se disociază, iar sub 450°C , viteza de reacție este foarte mică. Sub 200 atm, randamentul nu depășește 8 %. De aceea, este necesar să se recircule gazele nereacționate după reținerea amoniacului.

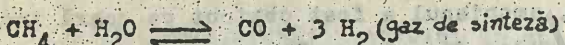
Obținerea industrială a amoniacului comportă mai multe etape.

1. Obținerea amestecului de reacție, $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2$. Materiile prime

se bazează pe gaz metan, C, apă, aer, iar azotul și hidrogenul se obțin pe diferite căi, și anume :

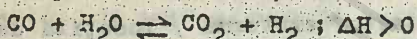


$\text{H}_2\text{O} + \text{C} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CO} ; \Delta H > 0 ;$ (cele două procese se desfășoară alternativ) ;



Amestecul final conține N_2 , H_2 dar și CO , H_2S etc.

b. Purificarea amestecului de sinteză. Hidrogenul sulfurat și CO , prezenți în amestecul rezultat, care pot otrăvi catalizatorul, trebuie îndepărtați. Hidrogenul sulfurat se elimină prin oxidare cu aer pentru trecerea sa sub formă de sulf, urmată de reținerea pe cărbune activ. Oxidul de carbon este convertit în CO_2 prin trecerea amestecului cu vapori de apă peste oxid de Fe(III) activat cu compusi de Cr(III) , la 500°C ;



Dioxidul de carbon este absorbit în apă la 10-30 atm. Ultimile cantități de CO sînt reținute cu o soluție amoniacală de săruri de Cu(I) sau Cu(II) .

c. Comprimarea amestecului de reacție la presiunea de lucru (200-600 atm) în instalații de tipul compresoarelor.

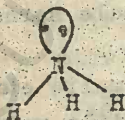
d. Sinteza propriu-zisă în coloana de sinteză confecționată din aliaje rezistente

d. Răcirea amestecului de reacție cu condensarea amoniacului și absorbția sa în apă, urmată de recuperarea gazelor nereacționate, la care se adaugă amestecuri $\text{N}_2 + 3\text{H}_2$ proaspăt preparate.

Sinteza din elemente este unica metodă utilizată la scară mondială și națională. România este producător de amoniac prin fabricile de la Făgăraș, Victoria, Tg. Mureș, Roznov, Slobozia etc.

Proprietăți fizice

Amoniacul este un gaz incolor, cu miros înțepător, iritant, mai ușor decât aerul ($\rho = 0,5971$). Prin studii spectrale, s-a stabilit că molecula de amoniac are forma unei piramide triunghiulare applatizate; perechea de electroni neparticipanți este dispusă

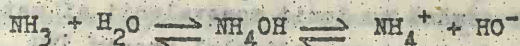


în cel de al patrulea vîrf al piramidei triunghiulare și corespunde unei geometrii tetraedrice cu atomul de azot hibridizat sp^3 și unghiul de valență $\widehat{\text{H-N-H}} = 107,5^\circ$. Deviația unghiului de la valoarea normală ($109^\circ, 28'$) se datorează efectului de repulsie a pere-

cheii de electroni neparticipanți față de perechea de electroni participanți.

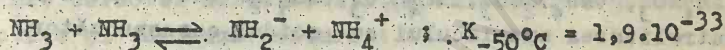
chii de electroni neparticipanți, asupra legăturilor σ (modelul VSEPR- Gillespie). Această structură determină o polaritate mare, $\mu = 1,45$ D. Punctele de tranziție sînt : p.t. = $-77,73^\circ\text{C}$ și p.f. = -33°C . Căldura de vaporizare este de cca 284 cal la 20°C - o valoare foarte mare datorită asocierii moleculelor de amoniac în stare lichidă prin legături de hidrogen. Este o substanță diamagnetică, cu conductivități termice și electrice mici.

Trecerea sa din fază lichidă în fază gazoasă este însoțită de o puternică absorbție de căldură. De aici și utilizarea sa ca agent frigorific. Este foarte solubil în apă : la 25°C , 100 g apă dizolvă 46 g NH_3 . Dizolvarea sa în apă este însoțită și de un proces chimic de formare a hidroxidului de amoniu :



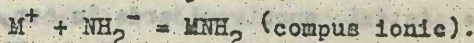
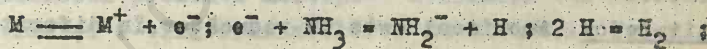
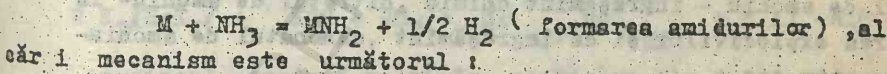
Dizolvarea fizică conduce la formarea hidraților.

Amoniacul lichid este un bun dizolvant. Această proprietate se explică pe baza autoionizării, ca și în cazul apei :



Autoionizarea este mai puțin evidentă decît în cazul apei la care $K = 10^{-14}$. De aici decurg și alte proprietăți. De exemplu, amoniacul are o sfîinitate mai mare pentru protoni decît apa dar o tendință mai mică de a pierde protoni - cu alte cuvinte este o bază mai tare decît apa care este un amfolit.

Amoniacul lichid dizolvă foarte ușor metalele alcaline și alcalino-pămîntoase cu formarea unor soluții de culoare albastră, ce prezintă conductivitate electrică. Conductivitatea se explică prin existența ionilor M^+ și a electronilor. În final, prin conservarea soluțiilor, are loc reacția :



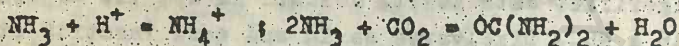
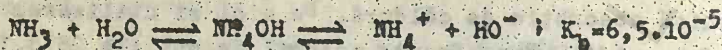
În amoniac lichid se realizează o serie de reacții imposibile în alte medii, cum ar fi formarea unor carbonili explozivi.

Proprietăți chimice. Amoniacul prezintă următoarele tipuri de reacție :

- reacții acido- bazice (bază slabă) ;
- reacții redox (reducător) ;
- donor de electroni (bază Lewis, ligand monodentat) ;

d. reacții de substituție parțială sau totală a atomilor de hidrogen care se bucură de o anumită mobilitate (amonoliză, condensare etc.).

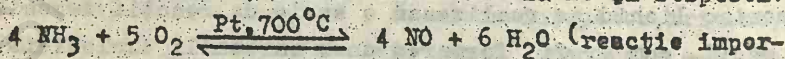
a. Reacții acid-bază. Amoniacul este un acceptor de protoni și deci funcționează ca bază Brønsted, slabă; această proprietate este evidențiată prin ionizarea sa în soluție apoasă și prin reacțiile pe care le dă cu substanțele cu caracter acid:



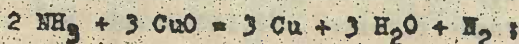
Ionul amoniu, NH_4^+ - acidul conjugat bazei NH_3 , prezintă o geometrie tetraedrică și se aseamănă cu ionii monovalenți ai metalelor alcaline. Încercările de a separa radicalul amoniu, NH_4 , nu au fost încununate de succes. Ionul de amoniu este prezent în sărurile de amoniu, dintre care mai importante sînt: NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_4HCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ etc. Acestea se obțin prin neutralizarea amoniacului cu acidul corespunzător.

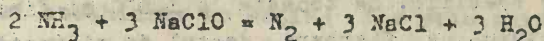
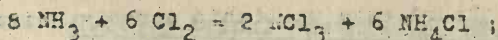
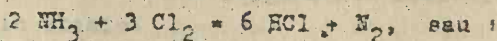
Sărurile de amoniu sînt solubile în apă, cu hidroliză acidă sau neutră. Stabilitatea lor termică depinde de tăria acidului din care provin, dar scade odată cu scăderea tăriei acidului. Astfel, sulfura de amoniu, sarea unui acid mai slab decît acidul carbonic, nu se poate separa în stare cristalizată decît la temperaturi foarte scăzute, de oca -18°C ; carbonatul de amoniu degajă amoniac chiar la temperatura camerei iar la 60°C , descompunerea este totală. Celelalte săruri sînt mult mai stabile. Sărurile de amoniu prezintă multiple utilizări: fluorura de amoniu - ca dezinfectant, clorura de amoniu - la decaparea metalelor, sulfatul de amoniu - îngrășămint chimic, nitratul de amoniu - la fabricarea explozivilor și ca îngrășămint, carbonatul de amoniu - drept reactiv etc.

b. Reacții redox. Amoniacul este un reducător, în diferite condiții de reacție. Astfel, amoniacul arde în aer, în prezența sau absența catalizatorilor, cînd se oxidează la NO și respectiv N_2 :

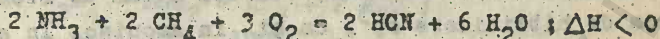


Amoniacul reduce o serie de substanțe ca: oxizi metalici, halogeni, săruri oxigenate cu caracter oxidant (hipocloriți, KMnO_4 etc.):



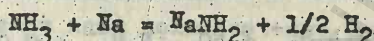


În prezența oxigenului și a metanului, la 450°C , se formează acidul cianhidric :

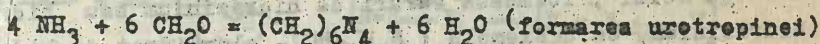


c. Proprietăți de bază Lewis. Ca bază Lewis, amoniacul formează fie amoniacați, cu legături ion-dipol, ca în $\text{PCl}_3 \cdot 8 \text{NH}_3$, $\text{CaCl}_2 \cdot 8 \text{NH}_3$, fie combinații complexe de tipul aminelor, cu legături donor-acceptor, ca de exemplu : $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ etc.

d. Reacții de substituție. Atomii de hidrogen din molecula de amoniac prezintă o oarecare mobilitate fără, însă, a considera că are caracter acid. Astfel, amoniacul reacționează cu metalele active și formează amiduri :

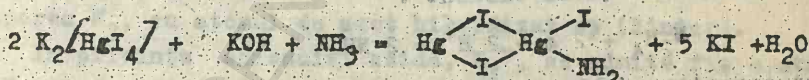


Și asemenea, participă într-o serie de reacții de condensare cu compuşii organici, ca de exemplu cu derivații carbonilici :



Aspecte analitice și utilizările amoniacului

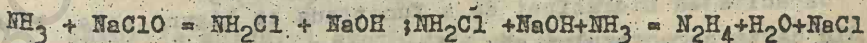
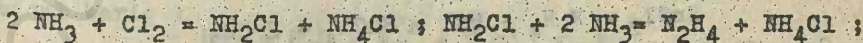
Amoniacul se recunoaște pe cale organoleptică sau pe baza unor reacții chimice. Astfel, o soluție alcalină de $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ formează cu amoniacul un precipitat brun (identificare cu reactivul Nessler) :



Amoniacul prezintă multiple utilizări : la fabricarea acidului nitric și a îngrășămintelor, în industria frigului, a medicamentelor, a numeroaselor săruri de amoniu etc.

9.1.4.2. Hidrazina, $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$

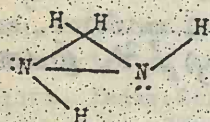
În hidrazină, atomii de azot au starea de oxidare -II. Ea poate fi considerată drept un produs de oxidare parțială a amoniacului. Hidrazina se obține prin oxidarea amoniacului cu clor sau cu hipoclorit de sodiu :



Ca de a doua variantă a fost utilizată de F. Raschig (1910)

Hidrazina anhidră este un lichid corosiv, higroscopic, incolor, cu miros specific. Se topește la $1,3^{\circ}\text{C}$ și fierbe la $113,5^{\circ}\text{C}$. Alcoolul punctului de fierbere, destul de ridicată, indică fenomenul de asociere prin legături de hidrogen.

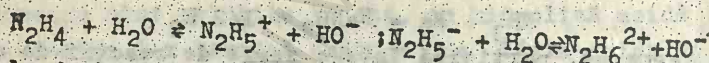
În molecula hidrazinei, cei doi atomi de azot se găsesc în starea de hibridizare sp^3 , ca și în amoniac. În structura moleculei, grupele NH_2 manifestă, reciproc, efecte de împiedecare sterică ceea ce explică imposibilitatea rotirii lor în jurul axei N-N. Parametrii structurali sînt :



$$d_{\text{N-N}} = 1,45 \text{ \AA} ; d_{\text{N-H}} = 1,02 \text{ \AA} ; \angle \text{HNH} = 112^{\circ}$$

Hidrazina manifestă proprietăți bazice, slabe (mai slab decît amoniacul), proprietăți reducătoare și de bază Lewis.

Hidrazina este o dibază ; disocierea ei în soluție apoasă decurge pe baza echilibrelor :

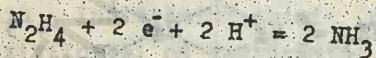


cu constantele de bazicitate $K_1 = 8 \cdot 10^{-7}$ și $K_2 = 9 \cdot 10^{-16}$.

Cu acizi, formează săruri de hidrazinium sau hidrogenohidrazinium, ca de exemplu : $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HCl}$ - clorhidrat de hidrazinium, $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ - sulfat de hidrogenohidrazinium.

Din punct de vedere redox, hidrazina se comportă ca reducător : $\text{N}_2\text{H}_4 = \text{N}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^-$; $\mathcal{E}^0 = 1,16 \text{ V}$

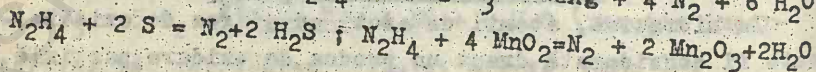
În reacții cu reducători mai energici decît ea, hidrazina poate funcționa și ca oxidant :



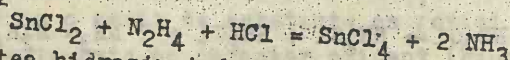
Acest caracter dublu este evidențiat și prin posibilitatea disproportionării hidrazinei, la încălzire :



Reacții ca reducător : $3 \text{N}_2\text{H}_4 + 2 \text{AgNO}_3 = 2 \text{Ag} + 4 \text{N}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$;



Ca oxidant, hidrazina reacționează cu reducători energici cum este sistemul $\text{SnCl}_2 - \text{HCl}$:



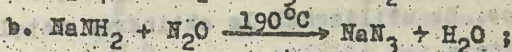
Capacitatea hidrazinei de a funcționa ca ligand este limitată din cauza caracterului său puternic reducător. Ea participă într-o serie de reacții de condensare cu compuși organici.

Hidrazina se utilizează la obținerea unor mase plastice, a

hidrazidei izonicotinică (medicament antituberculos) cît și ca reductoare în chimie.

9.1.4.3. Acidul azothidric, HN_3

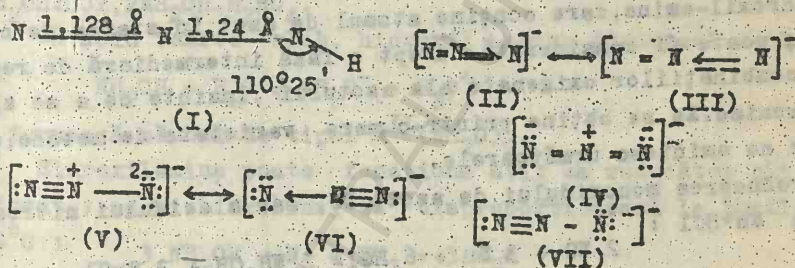
Acidul azothidric se obține fie prin oxidarea hidrazinei cu HNO_2 , fie din amidură de sodiu topită, pe baza proceselor de mai jos :



În stare lichidă este incolor, cu miros neplăcut ; se solidifică la -80°C și fierbe la 37°C sub presiune de 760 mm Hg. Este un compus endoterm și prezintă pericol de explozie , mai ales cînd este în contact cu diferite pulberi. Soluțiile apoase se conservă timp nelimitat.

Este solubil în apă, iar în stare lichidă se remarcă printr-o constantă dielectrică mare.

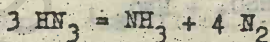
Molecula de acid neionizat are o structură liniară, asimetrică (I), așa cum se întîmplă și în compuşii organici ce conțin



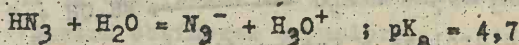
gruparea N_3 , cu atomul de azot hibridizat sp (liniar).

În privința anionului azidă, N_3^- , se admite fie o structură simetrică (IV), ca rezultat al suprapunerii celor două structuri limită (II și III), fie o structură asimetrică, VII, ca rezultat al suprapunerii celor de tip V și VI. Se pare că în azidele organice, este cazul unei structuri asimetrice.

Fiind un compus endoterm, se descompune conform ecuației:

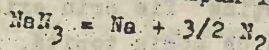


Este un acid monoprotic, slab, chiar mai slab decît acidul acetic dar mai tare decît acidul carbonic, acidul cianhidric și acidul boric :



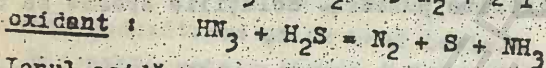
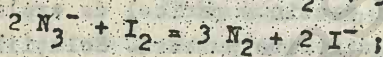
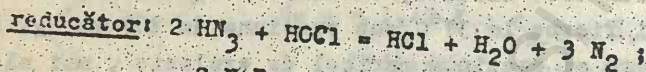
Sărurile acidului azothidric se numesc azide și se obțin

prin metode generale. Ionul azidă joacă rolul unui ion halogenură: de aceea, alături de alți asemenea ioni, el se mai numește și pseudohalogenură. Azidele metalice sînt explozive. Cele ale metalelor alcaline se descompun la încălzire în vid :



Azidele metalelor alcalino-pămîntoase se descompun cu incandescență, iar cele ale metalelor grele, insolubile, se descompun la șocuri mecanice. Se utilizează la obținerea metalelor în stare înaltă de puritate.

Acidul azothidric are proprietăți oxidante cît și reducătoare, ca de exemplu :

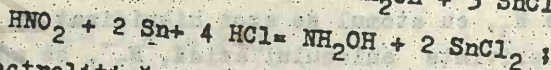
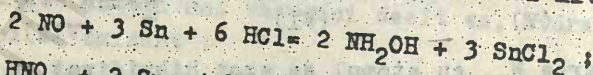


Ionul azidă poate, de asemenea, funcționa ca ligand cu formarea de combinații complexe, ca de exemplu : $[\text{Pt}(\text{N}_3)_6]^{2-}$, $[\text{B}(\text{N}_3)_4]^-$.

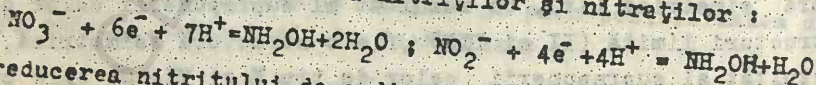
9.1.4.4. Hidroxil-amina, NH_2OH

Hidroxil-amina, care conține atomul de azot în starea de oxidare -I, poate fi considerată drept o fază intermediară de reducere a combinațiilor oxigenate ale azotului, înainte de a se ajunge la amoniac. Ea se obține printr-o mare varietate de metode, dintre care se amintesc următoarele.

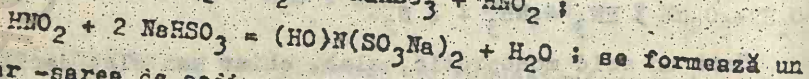
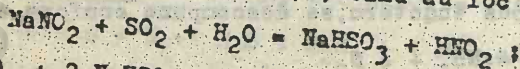
-reducerea monoxidului de azot, NO, sau a acidului nitros, HNO_2 , cu $\text{Sn} + \text{HCl}$:



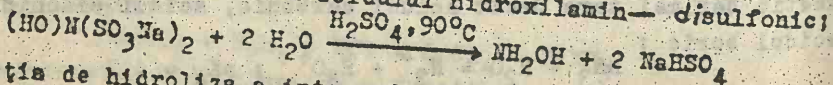
-reducerea electrolitică a nitriților și nitraților :



-reducerea nitritului de sodiu cu dioxid de sulf (metoda P. Paschig, 1887), la 0°C și pH: 4,3, cînd au loc reacțiile :



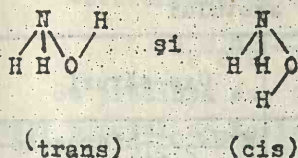
intermediar -sarea de sodiu a acidului hidroxilamin- disulfonic;



Prin reacția de hidroliza a intermediarului, se obține sulfatul de

hidroxilamină, $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, din care aceasta se separă prin tratare cu clorură de bariu.

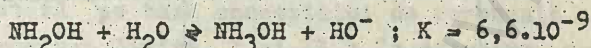
Hidroxil-amina se prezintă sub forma unei substanțe cristalizate, incoloră fără miros, dar foarte higroscopică. Este solubilă în apă, alcool. Studiile prin raze X și Raman, au indicat prezența a două forme, cis și trans, cu legături de hidrogen în stare solidă. Proprietățile chimice se referă la următoarele aspecte :



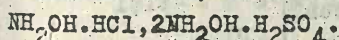
- amfolit acido-bazic (proprietăți acide și bazice) ;
- amfolit redox, cu predominanța caracterului reducător ;
- capacitatea de a funcționa ca ligand monodentat ;
- posibilitatea de a participa într-o

serie de reacții de condensare cu compuși organici sau anorganici.

Soluția aposă a hidroxil-aminei, prezintă caracter slab bazic, datorită echilibrului de ionizare :



În aceste sens, ea formează, cu acizii, săruri, ca de exemplu :

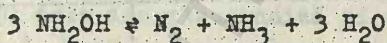


Ca acid foarte slab, hidroxil-amina disociază conform schemei :

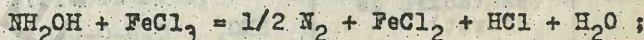


și formează săruri de tipul $\text{M}^{\text{II}}(\text{NH}_2\text{O})_2$.

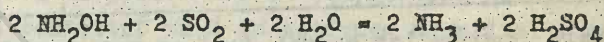
Hidroxilamina poate funcționa atât ca reducător cît și ca oxidant ; ca și hidrazina, ea disproporționează la încălzire la 100°C :



Caracter reducător : $2 \text{NH}_2\text{OH} + 4 \text{CuO} = \text{N}_2\text{O} + 2 \text{Cu}_2\text{O} + 3 \text{H}_2\text{O}$;



Caracter oxidant : $\text{NH}_2\text{OH} + \text{Na}_3\text{AsO}_3 = \text{NH}_3 + \text{Na}_3\text{AsO}_4$;



Ca ligand, formează combinații complexe de tipul $[\text{Ni}(\text{NH}_2\text{OH})_6]^{2+}$

Cu compuși carbonilici, R-CHO , hidroxil amina formează combinații care conțin gruparea azo-metinică (baze *oximice*) :



Hidroxilamina se utilizează ca reducător în chimia și ca agent de oximare (pentru obținerea oximelor).

9.1.5. Combinațiile azotului în stări de oxidare pozitive (oxizi, oxo-acizi, oxo-săruri)

În stările de oxidare pozitive, azotul formează o mare varietate de combinații oxigenate, de tipul oxizilor, oxo-acizilor și oxo-sărurilor. Principalele combinații ale azotului, din clasele de mai sus, sunt summarize în tabelul 9.2.

Tabelul 9.2. Combinațiile oxigenate ale azotului

Starea de oxidare	Oxizi	Oxo-acizi	Oxo-săruri
+I	N_2O (oxid de diazot, protoxid de azot)	$H_2N_2O_2$ (acid hiponitros, hipoazotos)	$M^I HN_2O_2$ -hidrogenohiponitriți ; $M^I_2 N_2O_2$ -hiponitriți
+II	$2 NO \rightleftharpoons N_2O_2$ (monoxid de azot)	-	-
+III	N_2O_3 (trioxid de diazot, anhidrida nitroasă sau azotoasă)	HNO_2 (acid nitrozazotos) $HNO_3 = ON-O-O-H$ (acid peroxinitros)	$M^I NO_2$ -nitriți, azo-tiți $M^I OONO$ -peroxini-triți
+IV	$2 \cdot NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$ (dioxid de diazot-tetraoxid de diazot)	-	-
+V	N_2O_5 (pentaoxid de diazot)	HNO_3 - acid nitric (acid azotic) $HNO_4 : O_2N-O-O-H$ (acid peroxo-nitric, peroxo-azotic)	$M^I NO_3$ -nitrați, azotați ; $M^I OONO_2$ -peroxo-nitrați

În afara compuşilor de mai sus, se mai semnalează și alții, ca de exemplu NO_3 , N_3O_4 și derivați de la oxo-acizii de bază, care fie că sînt foarte puțin stabili fie că se studiază în cadrul chimiei organice.

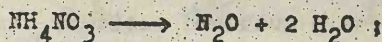
9.1.5.1. Combinațiile oxigenate ale azotului la starea de oxidare +I

La starea de oxidare +I, se cunosc : N_2O -oxidul de diazot, $H_2N_2O_2$ - acidul hiponitros (hipoazotos) și sărurile sale.

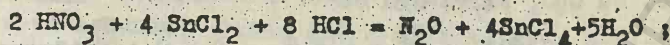
9.1.5.1.1. Oxidul de diazot, N_2O

Oxidul de diazot se obține prin următoarele metode :

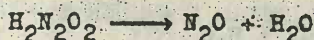
-descompunerea nitratului de amoniu, uscat, la $170^\circ C$:



-reducerea acidului nitric cu $SnCl_2 + HCl$;



-descompunerea acidului hiponitros :

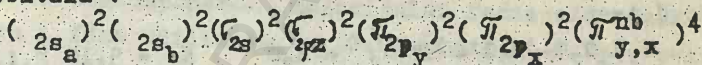


Se prezintă sub forma unui gaz incolor, cu miros slab dulceag; punctul de topire este $-91^\circ C$ iar cel de fierbere de $-89^\circ C$. Densitatea în raport cu aerul este $\rho = 1,5$; este foarte puțin solubil în apă sau solvenți organici. Molecula, slab polară, este caracterizată prin valoarea $\mu = 0,17$ D. Prin metoda difracției electronilor, s-a stabilit că molecula de N_2O este liniară, nesimetrică, în acord cu polaritatea ei. Structura moleculară este interpretată pe baza conceptului de rezonanță care are în vedere două structuri limită, I și II ; în structura reală, principalii



parametri au valorile : $d_{N-N} = 1,126 \text{ \AA}$ și $d_{N-O} = 1,186 \text{ \AA}$.

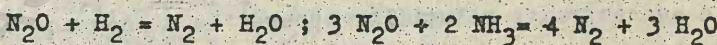
Structura moleculei interpretată pe baza TOM conduce la configurația orbitală :



Molecula N_2O este izoelectronică și deci izosteră cu speciile CO_2 , CS_2 , NO_2^+ , NCO^- ; ea are deci o geometrie liniară ce corespunde atomului de azot în stare de hibridizare sp - comună și celorlalte specii .

În condiții obișnuite, este remarcabil de stabil. Se descompune numai la temperaturi de peste $600^\circ C$, cu formare de N_2 și O_2 și este suficient de rezistent față de acțiunea agenților chimiei.

Nu are caracter de anhidridă dar , în condiții speciale, manifestă caracter oxidant, ca de exemplu în reacțiile cu H_2, P_4, C, NH_3 etc . :



Proprietățile reducătoare sînt foarte slabe

Oxidul de diazot nu întretine arderea prin inhalarea lui în organismul uman , apare o stare care provoacă risul, gesturi necontrolate - de euforie, motiv pentru care a fost denumit gaz ila-

plant. Are proprietăți narcotice, dar utilizarea sa este limitată.

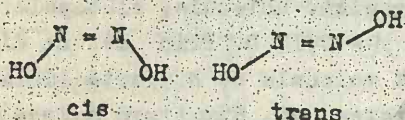
9.1. .1.3. Acidul hiponitros, $H_2N_2O_2$

Acidul hiponitros este cunoscut atât ca stare cit și sub formă de săruri. Se obține prin oxidarea hidroxilaminei, în mediu bazic, cu CuO , Ag_2O , HgO etc :

$2 NH_2-OH + O_2 = H_2N_2O_2 + 2 H_2O$; oxidarea se poate realiza și cu HNO_2 :



În stare solidă, cristalizată, este nestabil ; prin dizolvare în apă, acidul hiponitros se stabilizează. Structura probabilă este cea a izomerului trans, cu atomi de azot hibridizați sp^2 ; parametrii structurali corespund

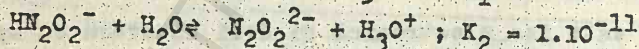


cu valorile experimentale găsite în compuşii de tipul hiponitriților metalici.

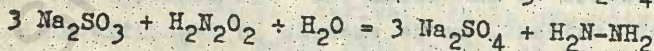
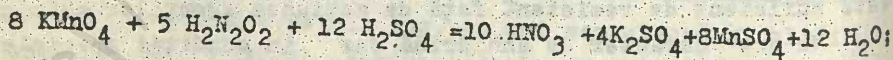
În ceea ce privește proprietățile chimice, acestea se referă la următoarele aspecte :

- este un acid diprotic, slab ;
- prezintă caracter de "amfolit redox" - cu predominanța celui redusător.

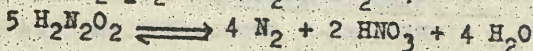
Ca acid diprotic, mai slab decât acidul carbonic, disociază în două trepte :



Formează cele două tipuri de săruri : acide, $M^+HN_2O_2$ și neutre, $M_2^+N_2O_2$. Proprietățile redox depind de natura partenerului de reacție. Astfel, permanganatul de potasiu, în mediu acid, și halogenii îl oxidează la acid nitric, iar sulfitul de sodiu și $SnCl_2$ îl reduc la hidrazină :



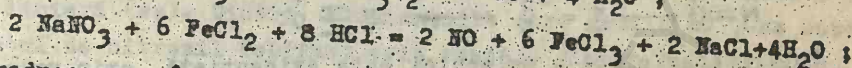
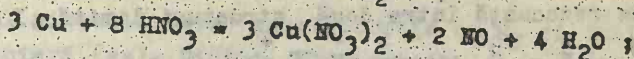
Prin concentrarea soluțiilor apoase, se descompune cu formare de N_2O și apă, iar prin disproportionare, se obține N_2 și HNO_3 :



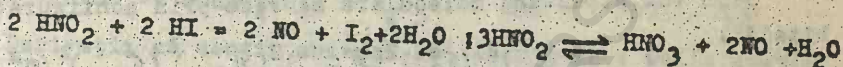
9.1.5.2. Combinații oxigenate ale azotului la starea de oxidare +II (NO)

Principalul compus al azotului (+II) este monoxidul de azot, NO. In laborator, monoxidul de azot se obține prin :

- reducerea acidului nitric sau a nitraților metalici cu metale (Cu, Pb, Bi, Ag, Hg) sau cu FeCl_2 :



- reducerea, în soluție, a acidului nitros sau disproporționarea acestuia :



In industrie, se obține prin două metode mai importante și anume :

a. prin sinteză din elemente ;

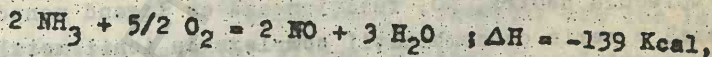
b. prin oxidarea catalitică a amoniacului.

a. Sinteza din elemente se realizează pe baza echilibrului :



Deși formarea NO este favorizată de temperaturi ridicate, în practică se lucrează la temperatura arcului electric ($\approx 4000^\circ\text{C}$) dar, imediat, amestecul de reacție trebuie răcit la 700°C pentru a evita descompunerea monoxidului format. Sinteza lui din elemente a fost utilizată de C. Birkland și E. Byde pentru obținerea acidului azotic.

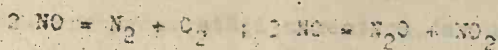
b. Oxidarea catalitică a amoniacului, la $t=700^\circ\text{C}$, în prezență de site de Pt-Rh, la presiune atmosferică :



este cea mai folosită metodă pentru obținerea industrială a NO ce intervine la fabricarea acidului nitric.

Se prezintă sub forma unui gaz incolor (caz rar pentru moleculele ce prezintă electroni neneplăți !), ceva mai greu decât aerul. Se lichefiază greu ; temperatura de topire = -164°C iar cea de fierbere, -152°C . În stare lichidă și solidă este albăstru. Este puțin solubil în apă, iar soluția sa apoasă are caracter neutru.

În condiții normale, este un compus nestabil. Stabilitatea sa aparentă se datorează inerției legăturilor din moleculă. Astfel, la 1500°C , disociază în elemente, iar la presiune înaltă și la $t=30-50^\circ$ disproporționează :



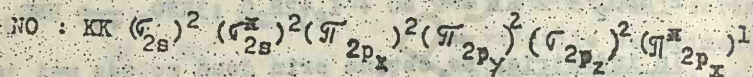
Structura moleculei indică prezența unui electron necuplat (din cei 11 electroni de valență) și în consecință - proprietăți paramagnetice și posibilitatea de a dimeriza în faze mai condensate. În adevăr $\mu = 1,8 \text{ M.B.P.}$, iar în stare lichidă și solidă, apare sub formă de dimer $(\text{NO})_2$, cu proprietăți diamagnetice.

În teoria legăturii de valență, structura NO este redată prin conceptul de rezonanță între două structuri limită, I și II :



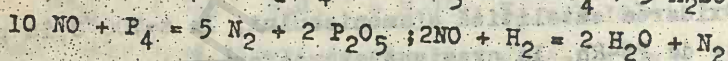
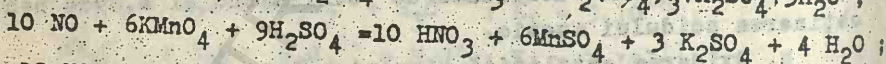
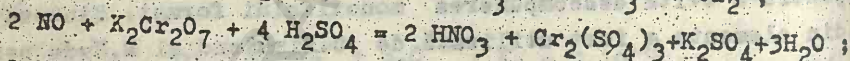
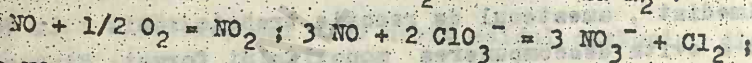
Polaritatea slabă a moleculei este evidențiată prin valoarea experimentală a momentului dipolar, $\mu = 0,16 \text{ D.}$

Prin TOM, structura moleculară se redă prin configurația orbitală :



Ordinul de legătură este 2,5 iar distanța internucleară $d_{\text{N-O}} = 1,15 \text{ angstromi.}$

Proorietăți chimice. Din punct de vedere acido-bazic, oxidul de azot nu are caracter de anhidridă (oxid indiferent). Din punct de vedere redox, poate funcționa atât ca reducător cât și ca oxidant. Astfel, oxigenul molecular, apa oxigenată, acidul sulfuric îl oxidează la NO_2 iar C, P, S, SnCl_2 îl reduce la N_2 :



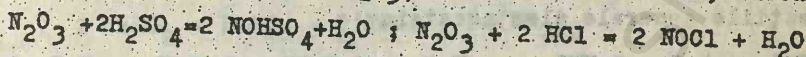
Molecula neutră, NO, funcționează ca ligand monodentat și formează o serie de combinații complexe cu ioni metalelor tranzitionale. De exemplu, FeSO_4 , în soluție apoasă, dă un complex de culoare brun-închisă, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NO}]^{2+} \text{SO}_4^{2-}$, stabil numai la rece. Formarea acestui complex stă la baza reacției de identificare a acidului nitric (care se reduce în prealabil, cu ajutorul soluției saturate de FeSO_4 , la NO), cunoscută sub numele de reacția "inelului brun". În mod asemănător, NO formează complecși de tipul nitroprusiatului $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$.

Teoretic, molecula de NO cu 11 electroni de valență, poate fie să cedeze electronul impar și să formeze specia cationică NO^+ (cation nitrozil sau nitrozoniu) fie să accepte încă un electron pentru a forma specia anionică NO^- . Potențialul de ionizare

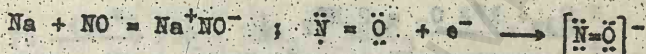
a moleculei NO este 9,3 eV, cu mult mai mic decât cel ale moleculei de N_2 (15,6 eV) și de oxigen (12,2 eV), astfel că NO poate pierde relativ ușor electronul impar cu formarea speciei NO^+ :



Cationul nitrozil este izoelectronic cu N_2 și deci prezintă o structură liniară (sp). Dintre combinațiile care conțin NO^+ , se notează sulfatul de nitrozil (obținut prin reacția dintre N_2O_3 și H_2SO_4), clorura de nitrozil (din N_2O_3 și HCl), perchloratul, fluorura etc.:



Derivații ce conțin anionul NO^- sînt foarte puțin stabili, dar se pot forma, în principiu, prin reacția NO cu metale foarte active, în amoniac lichid, ca de exemplu:



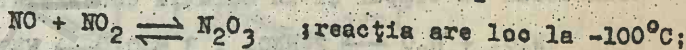
9.1.5.3.1. Combinații oxigenate ale azotului în starea de oxidare + III

La starea de oxidare +III, azotul formează următoarele combinații oxigenate: N_2O_3 (anhidroza nitroasă), HNO_2 (acidul nitros sau azotos, cunoscut numai în soluție), nitriții (azotiții) - M^+NO_2 și $HOO-NO (= HNO_2)$ - acid peroxonitros.

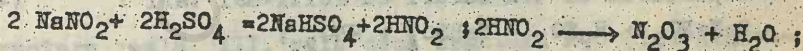
9.1.5.3.1.1. Trioxidul de diazot, N_2O_3

Trioxidul de diazot se poate obține prin metodele:

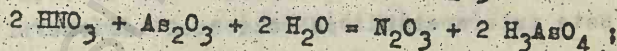
-răcirii unui amestec echimolecular de NO și NO_2 :



-descompunerea acidului nitros, obținut în soluție apoasă:

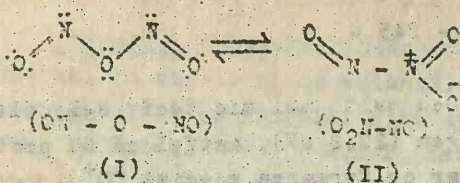


-reducerea acidului nitric cu As_2O_3 sau cu alți reducători:



Acest oxid este stabil numai la temperaturi scăzute, cînd se prezintă sub forma unui solid albastru. În stare lichidă sau de vapori, se descompune în NO și NO_2 . Formarea sa se explică prin reacția dintre cele două molecule ce prezintă, fiecare, o te electron ne-cuplat și care pot, astfel, realiza o nouă covalență.

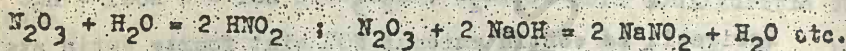
Structura moleculară este interpretată pe baza a două reprezentări, una simetrică (I) și cea de a doua simetrică, (II); studii bazate pe schimb izotopic pledează în favoarea celei simetri-



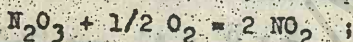
Proprietățile chimice ale N_2O_3 se referă la următoarele aspecte :

- prezintă caracter de anhidridă ;
- manifestă atât proprietăți reducătoare cât și oxidante;
- formează compusi de adiție.

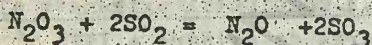
Trioxidul de diazot este anhidrida acidului nitros și prezintă reacțiile generale ale acesteia :



Ca reducător, este oxidat de O_2 începînd cu -100°C ; reacția este însă lentă și viteza crește în prezența unor catalizatori :



Ca oxidant, reacționează cu reducători ca SO_2 , H_2S etc. :

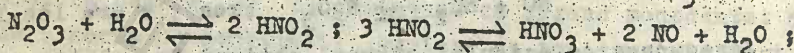


Cu anhidrida sulfurică, formează compusi de adiție de forma : $5 \text{SO}_3 \cdot 3 \text{N}_2\text{O}_3$ sau $3 \text{SO}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_3$.

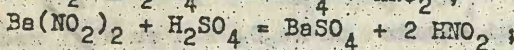
9.4.5.3.2. Acidul nitros (azotos), HNO_2

Acidul nitros, cunoscut numai în soluție, se obține pe bază unor procese, ca de exemplu :

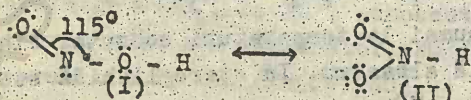
- dizolvarea N_2O_3 în apă, la 0°C ; acidul nitros obținut se transformă cu timpul și în soluții concentrate în HNO_3 ;



-deplasarea sa din săruri-cu acizi mai tari :

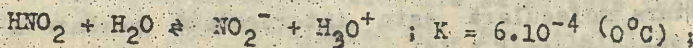


Structura este interpretată pe baza unei tautomerii de tipul :



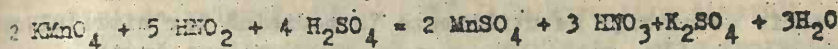
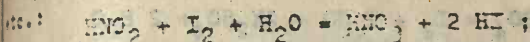
În sărurile sale de tipul nitriților este admisă forma normală I.

Este un acid monoprotic, slab și formează săruri numite nitriți :

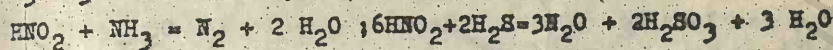
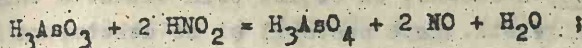


Din punct de vedere redox, funcționează atât ca reducător cât și ca oxidant. Ca reducător, acidul nitros se transformă în acid

nitric, sub acțiunea unor oxidanți ca O_2 , halogeni, KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$,

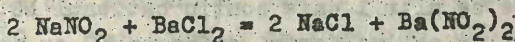


Ca oxidant, se reduce la NO , N_2O sau N_2 :

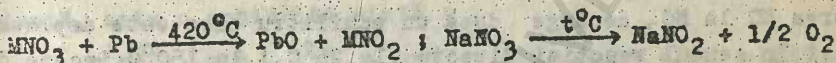


Disproporționarea acidului nitros, în soluții concentrate, evidențiază, de altfel, caracterul de amfolit redox.

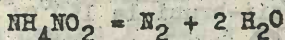
Sărurile acidului nitros, nitriții, se obțin prin reacții de dublu schimb, ca de exemplu :



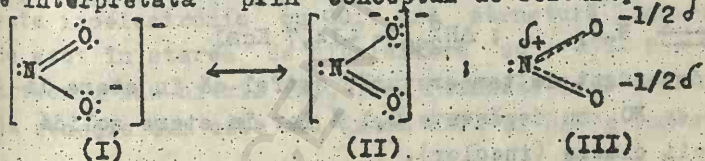
Nitriții pot, de asemenea, fi obținuți prin reducerea nitraților corespunzători sau prin simpla descompunere termică (în cazul nitriților metalelor alcaline :



Nitriții sînt, în general, săruri cristalizate; nitriții alcalini și cei ai metalelor alcalino-pămîntoase sînt solubili în apă iar cei de bariu(II), Ag(I) , Hg(I) sînt greu solubili în apă. La încălzire, ei se comportă diferit, rezultînd oxid, dioxid, azotat și azot. Nitritul de amoniu se descompune conform ecuației :



Nitriții metalici conțin anionul NO_2^- a cărui structură este interpretată prin conceptul de rezonanță :



În structura reală, III, cele două legături N-O sînt echivalente ($d_{\text{N-O}} = 1,24 \text{ \AA}$) iar unghiul dintre legături este de 132° corespunzător atomului de azot hibridizat sp^2 .

Nitriții solubili hidrolizează, în soluție apoasă cu reacție slab alcalină sau acidă :



Din punct de vedere redox, ei pot funcționa ca reducători și ca oxidanți (față de reducători energici) în reacții de tipurile :

Reducător : $2 \text{KMnO}_4 + 5 \text{NaNO}_2 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{MnSO}_4 + 5\text{NaNO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$;

Oxidant: $2 \text{KI} + 2 \text{KNO}_2 + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{I}_2 + 2 \text{NO} + 2 \text{K}_2\text{SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$

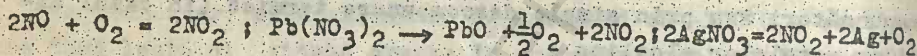
O serie de nitriți se utilizează în medicină iar nitritul de sodiu se folosește la fabricarea coloranților.

Acidul peroxo-nitros, H-O-O-NO , se obține prin tratarea unui nitrit alcalin cu apă oxigenată. Este nestabil și se descompune spontan, sau la cald.

9.1.5.4. Combinațiile oxigenate ale azotului la starea de oxidare +IV ($\text{NO}_2, \text{N}_2\text{O}_4, \text{NO}_2^+$)

La starea de oxidare +IV a azotului se cunosc : oxidul de azot- monomer NO_2 , tetroxidul de diazot- dimerul dioxidului de azot, N_2O_4 și sărurile de nitril care conțin cationul NO_2^+ .

Dioxidul de azot se obține prin oxidarea NO cu aer sau prin descompunerea nitratilor metalelor grele :



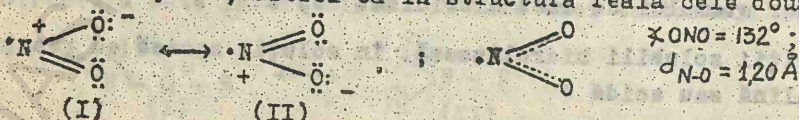
Oxidarea NO la NO_2 decurge după un echilibru care este deplasat complet în sensul reacției directe, la 25°C ; la 150°C , începe disocierea NO_2 care, la 620°C , este completă. În acest fel se obține NO_2 la scară industrială.

În stare gazoasă, dioxidul de azot este colorat intens în brun. În condiții moderate de temperatură și presiune este un lichid foarte volatil și ușor de solidificat. La -10°C vaporii săi sînt colorați în galben și devin roșii-bruni la 150°C ; peste această temperatură culoarea se deschide datorită formării dimerului N_2O_4 , incolor. Cele două forme, se află în echilibru :



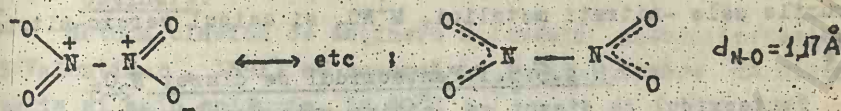
Echilibrul este dependent de temperatură, astfel că în stare lichidă, procentul de NO_2 nu depășește 0,1 % iar în stare solidă există numai specii dimere (incolor).

Structura moleculară a monomerului, interpretată pe baza teoriei legăturii de valență (conceptul de rezonanță) admite reprezentările I și II, astfel că în structura reală cele două le-



N-O sînt echivalente ; lungimea legăturii N-O $d_{\text{N-O}} = 1,20 \text{ \AA}$, este intermediară între cea a legăturii simple ($1,43 \text{ \AA}$) și cea a legăturii duble ($1,18 \text{ \AA}$) și indică atomul de azot hibridizat sp^2

cu unghiul de valență $\widehat{ONO} = 132^\circ$. În structura dimerului 1, apare o legătură suplimentară N - N, rezultată prin suprapunerea celor doi orbitali moleculari hibridi sp^2 ocupați fiecare cu câte un electron ; distanța d_{N-N} este anormal de mare (1,75 Å)



(structura reală)

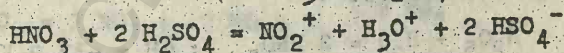
față de cea din hidrazină, cea d_{N-O} este puțin mai mică decât în ionul NO_2^- iar unghiul de legătură $\widehat{ONO}$ este de 126° .

Monomerul este paramagnetic, dimerul este diamagnetic în acord cu structurile de mai sus.

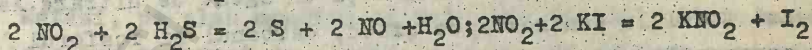
Proprietăți chimice. Dioxidul de azot, inclusiv forma sa dimerizată, este o anhidridă mixtă :



În reacțiile de mai sus, se evidențiază și tendința dioxidului de azot de a disproporționa, deci de a funcționa atât ca oxidant cât și ca reducător. Potențialul de ionizare al moleculei este 9,8 eV iar afinitatea sa pentru electron, de 1,62 eV . Deci probabilitatea procesului : $\text{NO}_2 - e^- \rightarrow \text{NO}_2^+$, este mult mai mică decât cea pentru : $\text{NO}_2 + e^- \rightarrow \text{NO}_2^-$. În același timp, forma NO_2^+ conține N(+V) iar cea NO_2^- conține N(+III). Cationul NO_2^+ este izoelectronic cu CO_2 , are structură liniară, cu atomul de azot în starea de hibridizare sp : $\ddot{\text{O}} = \text{N} = \ddot{\text{O}}$. Cationul nitroniu sau nitril (NO_2^+) se formează într-o serie de sisteme de reacție cum este cel între HNO_3 și H_2SO_4 (amestec nitrant):



Rezultă că NO_2 manifestă caracter oxidant destul de energic:



Proprietățile sale reductoare sunt foarte slabe ; astfel, el poate fi oxidat la N_2O_5 numai în reacție cu oxidanți energici cum este ozonul :



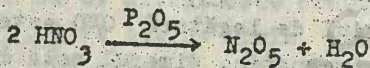
Dioxidul de azot este toxic, produce edem pulmonar și în cantități mai mari scăderea tensiunii arteriale, urmată de deces.

1.4.5.5. Combindările oxigenate ale azotului la starea de oxidare maximă, +V (oxizi, oxo-acizi, oxo-săruri)

La starea de oxidare maximă, +V, azotul formează N_2O_5 -penta-oxidul de diazot, cationul nitroniu, NO_2^+ , acidul nitric $-HNO_3$ și sărurile sale -nitrați metalici, $M^I NO_3$ și acidul peroxo-nitric, HNO_4 .

1.4.5.5.1. Pentaoxidul de diazot N_2O_5

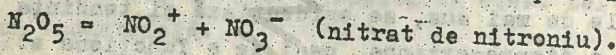
Pentaoxidul de diazot se obține prin deshidratarea acidului nitric în prezența pentaoxidului de difosfor când produsul de reacție distilă din amestecul de reacție la temperaturi și presiune joase :



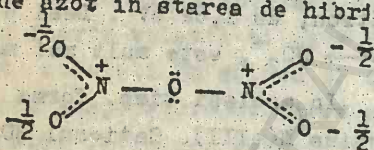
Se mai poate obține și prin oxidarea NO_2 cu ozon.

Se prezintă sub forma unui corp cristalizat care se topește la $32^\circ C$ și fierbe la $45^\circ C$, cu descompunere.

În stare de vapori sau în soluție de CCl_4 , $CHCl_3$, se comportă ca molecule $O_2N-O-NO_2$. În stare cristalizată apare sub forma ionică :



Structura moleculei în stare gazoasă conține cei doi atomi de azot în starea de hibridizare sp^2 ; evident, în stare solidă,

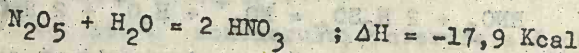


legăturile N-O nu sînt identice.

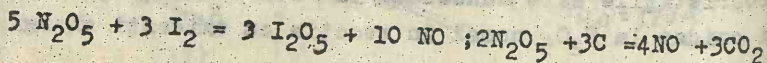
În soluție de CCl_4 , pentaoxidul de diazot are momentul dipolar $\mu =$

1,39 D, ceea ce pledează în favoarea unei structuri angulare în care $\angle NON = 145^\circ$.

Proprietățile chimice evidențiază caracterul de anhidridă nitrică și de oxidant. Compusul este delicvescent în aer umed și formează cu apa acid nitric :



Anhidrida nitrică este un oxidant și un agent de nitrare. Astfel oxidează iodul la pentaoxid de diiod, carbonul și fosforul la oxizi corepunzători :



Din punct de vedere fiziologic, este un iritant pulmonar ca și fosgenul. Manipularea sa necesită precauții deosebite.

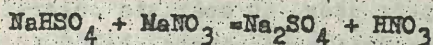
9.4.5.5.2. Acidul nitric. Nitrați

Acidul nitric (azotic) se formează, în urma unor procese de oxidare, în natură, fie sub formă liberă în apa de ploaie, fie sub formă de săruri (salpetri).

Obținere.

Metoda clasică de obținere a acidului nitric (procedeul F-Valentiner, 1891) se bazează pe reacția dintre un nitrat alcalin și acid sulfuric, la 80°C :

$2 \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{NaHSO}_4 + \text{HNO}_3$; la 200°C, și în prezența unui exces de nitrat alcalin, favorizează reacția de formare a sulfatului neutru :

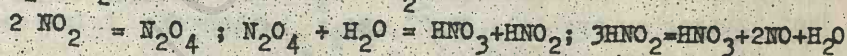
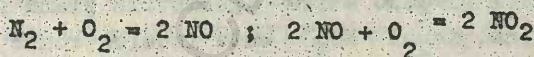


Procedeul tinde să aibă o arie de aplicare din ce în ce mai redusă.

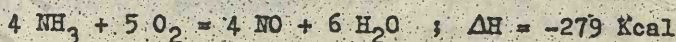
Pe scară industrială, obținerea acidului nitric comportă realizarea următoarelor faze :

- a. obținerea oxidului de azot, NO ;
- b. oxidarea monoxidului de azot la dioxid de azot ;
- c. absorbția gazelor nitroase în apă.

Variantele industriale diferă între ele prin modalitatea obținerii monoxidului de azot. Astfel, în procedeul cu arc electric, monoxidul de azot se obține prin sinteză din elemente la temperatura arcului electric obținut cu ajutorul unui curent alternativ. Monoxidul de azot este apoi oxidat, în niște turnuri de oxidare, la dioxid de azot iar acesta din urmă, prin absorbție în apă, conduce la acid nitric de concentrație 50-55 %. Reacțiile de bază sînt următoarele :

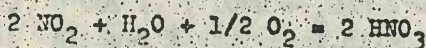


Astăzi, pe plan mondial și național, acidul nitric se obține folosind ca punct de plecare reacția de oxidare a amoniacului în vederea obținerii NO . Amoniacul este oxidat catalitic (site de Pt-Rh) în exces de aer, la 600°C, conform ecuației :



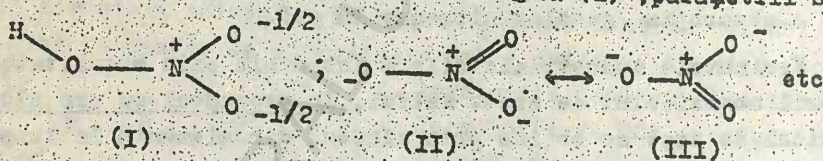
Pentru a nu crea condiții de descompunere a oxidului de azot format, trebuie ca timpul de contact al amestecului de reacție cu catalizatorul să fie foarte scurt (1/1000 sec.). Oxidul de

azot format este oxidat în turnuri de oxidare unde, în prezența oxigenului (aerului) formează NO_2 . Gazul este trecut apoi prin turnuri de condensare, unde reacționează cu apa și formează acid nitric de concentrație 60 %. Acesta se distilă, sub presiune redusă, pe acid sulfuric. Astfel, se poate obține HNO_3 de 98 %. În procedeele moderne, absorbția gazelor nitroase se face în prezența oxigenului sub presiune (50 atm), când se obține direct acid nitric de concentrație 98 % :



Proprietăți . Acidul nitric anhidru este nestabil și greu de manipulat: el se descompune ușor, cu apariția culorii galbene, datorită formării NO_2 . În soluții concentrate, de 98 %, este însă stabil. Cu apa dă un azeotrop cu compoziția : 69,2 % HNO_3 și 31,8 % H_2O care fierbe la $121,8^\circ\text{C}$. Acidul nitric fumant este un acid concentrat care conține o mare cantitate de hiponitrită (NO_2) care imprimă culoarea roșie și proprietăți oxidante.

În stare gazoasă și la presiune joasă, acidul nitric este constituit din molecule plane cu structura (I) ; parametrii struc-



turali sînt : $\angle \text{HON} = 102^\circ$; $d_{\text{O}-\text{N}} = 1,41 \text{ \AA}$; $d_{\text{N}-\text{O}} (\text{din } \text{NO}_2) = 1,22 \text{ \AA}$; iar $\angle \text{ONO} = 130^\circ$ (structură plană cu N_{sp^2}).

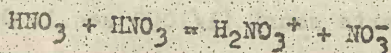
Pentru ionul nitrat, NO_3^- , se admit structurile limită II și III etc. În structura reală, cele trei legături N-O sînt echivalente, cu $d_{\text{N}-\text{O}} = 1,21 \text{ \AA}$ și $\angle \text{ONO} = 120^\circ$ (geometrie plană, triunghiulară). În acest sens, ionul NO_3^{2-} este izoelectronic și deci izoster cu speciile CO_3^{2-} , BO_3^{2-} etc.

Afi în stare de vapori cît și în cristal, între moleculele de HNO_3 se stabilesc punți de hidrogen :

Reactivitatea acidului nitric se manifestă sub multiple aspecte, și anume :

- proprietăți de acid tare, monoprotic ; volatil-(puțin stabil)
- proprietăți oxidante ;
- agent nitrant pentru substanțele organice.

Acidul pur (anhidru) disociază conform echilibrului :

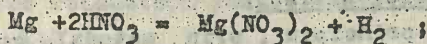


Astfel se explică conductivitatea electrică destul de mare

În soluții apoase, diluate, se comportă ca un acid tare, monoprotic :

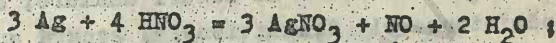
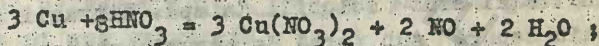


Astfel, el reacționează cu metalele mai active decât hidrogenul (cu degajare de hidrogen), cu oxizii bazici și cu bazele și deplasează acizii mai slabi din sărurile lor în aceste reacții se formează săruri, nitrați. Metalele reacționează, după mecanismul obișnuit (cu degajare de hidrogen), numai cu acidul diluat :

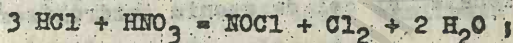


Unele metale ca Fe, Cr, Al, Ni, Co, care se dizolvă în acid nitric diluat, nu sunt atacate de acidul concentrat datorită fenomenului de pasivare (acoperirea metalului cu un strat de oxid protector).

Metalele semi-nobile (Cu, Hg) și chiar argintul, se dizolvă în acid nitric concentrat cu formare de NO, fără reducerea hidrogenului :

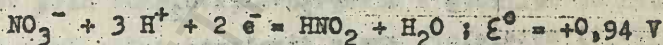


Aurul și platina sunt atacate numai de oțete regală (3HCl + HNO₃) :

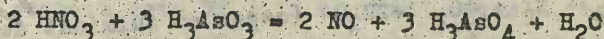
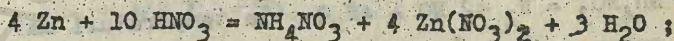
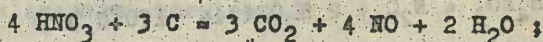
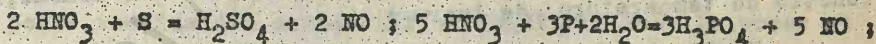


Au + 3 HCl + HNO₃ = AuCl₃ + NO + 2 H₂O (în exces de HCl se formează H[AuCl₄]).

Acidul nitric prezintă caracter oxidant, care se intensifică pe măsură ce crește concentrația sa. În mediu acid, potențialul standard este suficient de pozitiv :

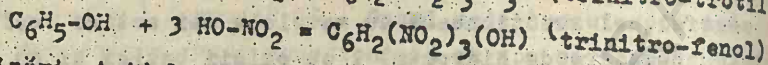
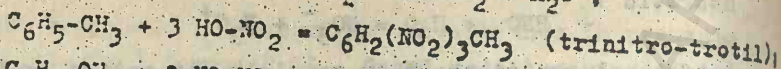
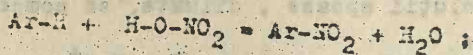


Astfel, oxidează o serie de nemetale mai slab electronegative (C, P, S), metalele mai puțin active (Cu, Hg, Ag) cât și substanțe cu caracter reducător în aceste reacții, el este redus la NO, N₂O₃, N₂, sau chiar la N(-III), în funcție de concentrație și de natura partenerului. Exemple :



Acidul nitric funcționează ca agent nitrant al unor compusi organici, în special de tipul hidrocarburilor aromatice ; se folosește în acest scop "amestecul nitrant", HNO₃ - H₂SO₄, în cadrul

cărui se formează ionul NO_2^+ - agent electrofili :



Utilizări. Acidul nitric se folosește la fabricarea îngrășămintelor azotoase a acidului fosforic, a coloranților organici, la obținerea explozivilor, a celuloizului, colodiului etc.

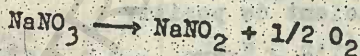
Sărurile acidului nitric. Nitrați.

Nitrații se obțin, în principiu, prin metodele generale :

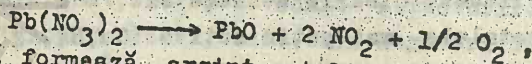
- reacția metalelor cu acidul nitric ;
- reacția dintre oxizi bazei și baze și acidul nitric
- reacția unor săruri metalice, greu solubile (carbonați) și acid nitric ;
- absorbția gazelor nitroase în hidroxizi alcalini.

Toți nitrații sînt solubili în apă. Nitrații alcalini și cel de amoniu se separă sub formă de săruri anhidre; cei ai metalelor elcālino-pămîntoase și tranziționale, se separă sub formă de cristalo-hidrați : $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{Cr,Al})(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Nitrații metalelor tranziționale și cel de amoniu, hidrolizează cu reacție acidă.

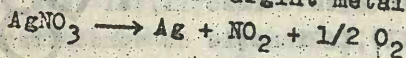
La încălzire, în stare solidă, nitrații se comportă diferit. Astfel, nitrații metalelor alcaline se topesc la temperaturi relativ joase (NaNO_3 : 314° ; KNO_3 : 330°C); prin încălzire peste punctele lor de topire, ei se transformă în nitriți :



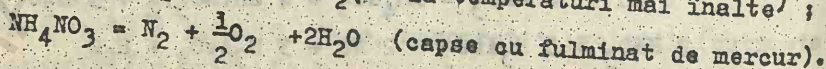
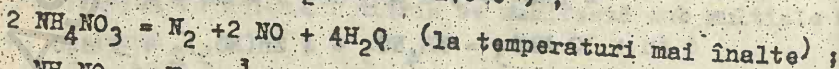
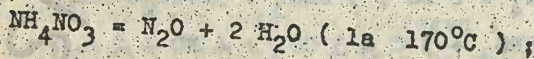
Nitrații metalelor grele, divalente, se descompun cu formare de oxid metalic :



iar cel de argint, formează argint metalic :

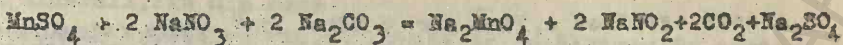


Nitratul de amoniu, se descompune după diferite scheme, în funcție de temperatura de lucru :

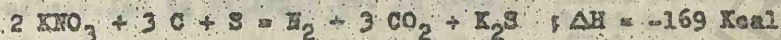


Nitrații nu manifestă proprietăți oxidante în soluție apoasă. La temperaturi ridicate, în topitură, ei funcționează drept agenți

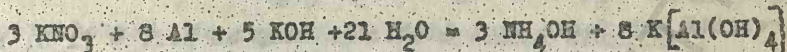
oxidanți. De exemplu, NaNO_3 oxidează Mn(II) la Mn(VI) în soluție alcalină :



Pe această bază, nitratul de potasiu este utilizat la fabricarea pulberii explozive :

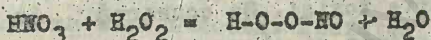


În soluție apoasă, nitrații pot fi reduși la N(-III) numai de către reducători foarte energici, cum sînt metalele foarte active (Al, Zn) :



Dintre nitrați, cei de potasiu și de calciu se utilizează ca îngrășăminte ; nitratul de argint se folosește în medicină ca agent cauterizant.

Acidul peroxo-nitric, HNO_4 , se prepară prin reacția dintre acid nitric și apă oxigenată :



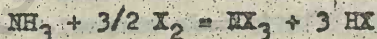
Acidul liber, pur, este foarte puțin stabil. Sărurile sale, peroxenitrații sînt mai stabili deși manifestă proprietăți oxidante mai puternice decît nitrații..

9.1.6. Combinațiile azotului cu halogenii

Combinațiile azotului cu halogenii pot fi stît de tipul compuşilor binari, NX_3 ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) cît și ternari- derivînd din amoniac prin substituția parțială a atomilor de hidrogen. Aceștia din urmă sînt denumiți, mai corect, halogen-amine.

Compuşii binari, NX_3 . În general, stabilitatea trihalogenurilor de azot scade de la F la I cît și cît cantitatea de halogen este mai mică. În stare pură, se cunosc NF_3 , NCl_3 în timp ce tribromura și triiodura se cunosc sub formă de amoniacăți.

Halogenarea directă a azotului, ca metodă de preparare nu se poate realiza din cauza tăriei legăturii $\text{N}=\text{N}$. De aceea se procedează la halogenarea amoniacului :

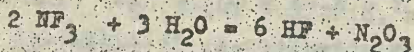


Cea mai stabilă este NF_3 . În condiții normale, trifluorurii este un gaz incolor. Molecula sa prezintă o geometrie tetraedrică,

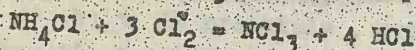


în care cel de al 4-lea vîrf este ocupat de către perechea de electroni neparticipanți; distanța $d_{\text{N-F}}$

este egală cu 1,37 Å iar $\chi_{\text{FNP}} = 102^\circ$. Este singura halogenură exotermă, fiind foarte puțin activă. Sub acțiunea descărcărilor electrice, reacționează cu apa punând în evidență polaritatea pozitivă pe atomul de azot și cea negativă pe cel de fluor :



Triclorura de azot, NCl_3 , se obține prin reacția :



Se prezintă sub forma unui lichid galben, cu p.f. = 71°C . Este un compus endoterm, foarte nestabil cu tendință de a exploda în contact cu substanțele organice. În soluții apoase concentrate, are loc reacția de hidroliză care evidențiază, spre deosebire de NF_3 , polaritatea pozitivă pe atomul de clor :

$\text{NCl}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 + 3 \text{HClO}$; $\text{NH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl}$; $\text{HClO} + \text{HCl} = \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
Vaporii săi sînt foarte toxici. Se conservă în S_2C și este utilizată drept agent oxidant și clorurant.

Tribromura și triiodura de azot, se obțin sub formă de amoniacați prin acțiunea halogenului asupra amoniacului, în exces, la temperaturi scăzute :



Amoniacatii sînt, la temperaturi negative, compuși solizi, de culoare roșie. Descompunerea lor începe, deja, la temperaturi de -70°C . În cazul triiodurii, amoniacatul nu explodează ci se descompune cu formarea probabilă a NI_3 .

9.2. Fosforul și combinațiile sale

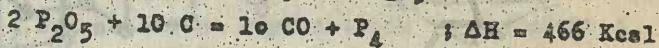
Fosforul a fost descoperit accidental de către H. Brandt (1669) prin observarea luminii produse de reziduul (rămas de la distilarea urinei) calcinat în absența aerului. Denumirea de fosfor semnifică o substanță, "purătoare de lumină".

9.2.1. Stare naturală. Obținere

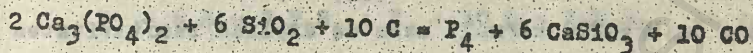
În natură, fosforul apare numai sub formă de combinații, de regulă de tipul fosfaților. Principalele minerale naturale sînt : apatitele (P-, Cl- și hidroxipatite) $3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{F}, \text{Cl}, \text{HO})_2$ se poate fi redată și sub forma $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$, cu $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{F}^-, \text{HO}^-$; $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{MgF}_2$ (wagnerita) ; (La, Ce...) PO_4 (monazita) ; YPO_4 (xenotita) etc. Fosforul se găsește, de asemenea, în organismele viitoarelor - în păr, dinți, oase, sub formă de carbonato-apatită și hidroxipatită. Intră în compoziția lipidelor, nucleoproteinelor etc.

Obținere. Fosforul se obține, la nivel industrial, fie din fosfați minerali, fie din oase.

Procedeul Fr. Wöhler (1829) constă în încălzirea, în cuptor electric a unui amestec de fosfat, dioxid de siliciu (30%) și cărbune (10 %). Dioxidul de siliciu deplasează acidul fosforic care este redus de cărbune la 1300-1450°C. Numai în prezența cărbunelui, reducerea are loc la 1500°C :

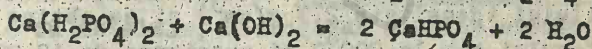
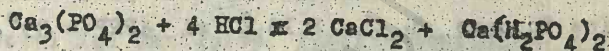


Reacția totală se reprezintă cu ajutorul ecuației :

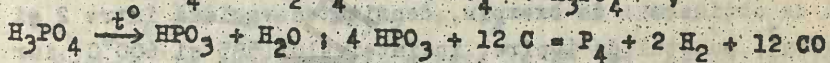
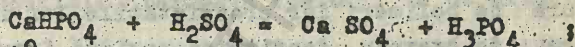


La temperatura de lucru, fosforul se degajă sub formă de vapori care sînt, apoi, condensați în camere reci.

Procedeul Coignet (1900) folosește ca materie primă oasele. După o prealabilă degresare, acestea se tratează cu HCl diluat; esența din oase nu este atacată. Fosfatul trece în sare monocalcică și se precipită cu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sub formă de CaHPO_4 :



Fosfatul acid de calciu este tratat cu H_2SO_4 iar acidul fosforic format este convertit, prin încălzire, în HPO_3 , care este redus, în final, la fosfor :



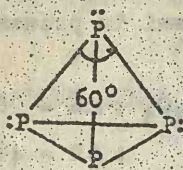
9.2.2. Proprietăți fizice

Atomii de fosfor se pot uni între ei cu formarea speciilor diatomice, P_2 , tetraatomice, P_4 și poliatomice (polimeri) $\text{P}_{2\infty}$. Moleculele diatomice, P_2 , cu structură asemănătoare N_2 ($d_{\text{p-p}} = 1,9 \text{ \AA}$) există numai peste 1000°C. Energia sa de legătură este de 490 kJ/mol astfel că disocierea în atomi este posibilă numai la $t \approx 2000^\circ\text{C}$.

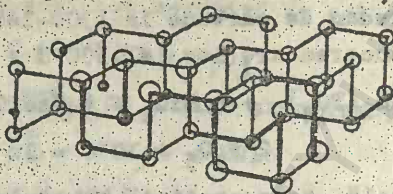
În stare de vapori (sub 1000°C), în soluție și în stare lichidă, speciile stabile sînt cele tetraatomice, P_4 , cu structură tetraedrică. Prin condensarea vaporilor de fosfor se obține fosforul alb, cu o rețea moleculară în care nodurile reticulare sînt ocupate de molecule P_4 . Forma alotropă de fosfor alb, are aspectul cerii (p.t.=44,1°C ; p.f.= 275°C), este relativ volatil, solubil

în S_2C . Fosforul alb este extrem de toxic

În molecula tetraedrică de P_4 (I), unghiul de valență este de 60° , mult mai mic decât cel ce ar rezulta dacă legăturile s-ar forma din orbitali p puri. Legătura P-P ($d=2,21 \text{ \AA}$) se rupe

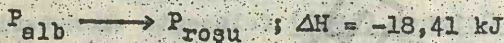


(I)

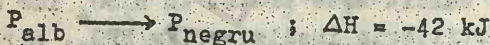


(II)

relativ ușor ($\Delta H = 200 \text{ kJ/mol}$) ceea ce explică reactivitatea mare a fosforului alb cît și tendința sa de a se transforma în modificății polimere mai stabile (în special prin încălzire) :



Fosforul roșu și fosforul negru sînt modificății polimere mult mai stabile. Astfel, fosforul negru (structura II) prezintă o rețea atomică în straturi cu un aranjament piramidal al legăturilor chimice în care $d_{P-P} = 2,18 \text{ \AA}$ și $\angle PPP = 99^\circ$. El are aspectul grafitului (densitate $2,7 \text{ g/cm}^3$) și se obține prin încălzirea fosforului alb la $200^\circ C$ și presiunea de 12.000 atm :



La rîndul său, fosforul roșu se prezintă sub mai multe forme. Toate au structură de polimeri iar proprietățile lor depind de modul de obținere ; de exemplu, densitatea variază între 2 și $2,4 \text{ g/cm}^3$, punctul de topire, în intervalul 585 și $600^\circ C$ iar culoarea, de la brun -închis la roșu și violet. De altfel, printre modificățiile cristaline ale fosforului, este prezentă și forma de fosfor violet, romboedrică. Cu excepția formei albe, celelalte sînt practic insolubile în majoritatea solvenților.

9.2.3. Proprietăți chimice

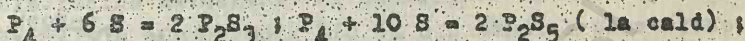
Spre deosebire de azot, fosforul este mult mai reactiv. El formează o serie de compusi în care numărul maxim de covalențe atinge cifra 6 iar oxizii și oxo-acizii săi sînt de regulă combinații exoterme. Forma cea mai reactivă este cea de fosfor alb, care-și manifestă, în principal, funcția nemetalică față de elemente metalice, hidrogen, nemetale cu electronegativitate mai mică sau combinații cu caracter reducător. Este, așa dar, un oxidant. Pe lîngă funcția de oxidant, fosforul prezintă și proprie-

tăți reducătoare pe care le manifestă față de nemetale cu electronegativitate mai mare sau față de alte substanțe cu caracter oxidant.

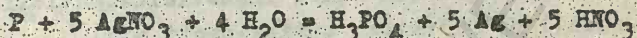
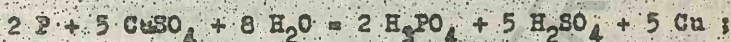
Fosforul reacționează aproape cu toate nemetalele și metalele. Față de oxigen, halogeni sau combinații ale nemetalelor și metalelor cu caracter oxidant, se manifestă drept agent reductător: exemple : arderea fosforului în O_2 , halogeni etc :



(reacțiile cu P_2, Cl_2, Br_2 au loc cu explozie sau cu aprindere ; în cazul iodului, reacția este lentă) ;



Fosforul reduce o serie de săruri metalice, ca de exemplu:



Reduce apa, la $250^\circ C$, cu degajare de hidrogen :

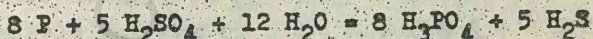
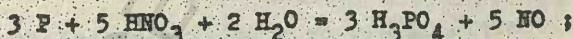


Fosforul își manifestă funcția gemetalică, cea de oxidant, în reacție cu metalele, hidrogenul și alte substanțe cu caracter reductător. Cu hidrogenul reacționează sub presiune sau sub acțiunea descărcărilor electrice, când se obțin hidrurile de fosfor nestabile.

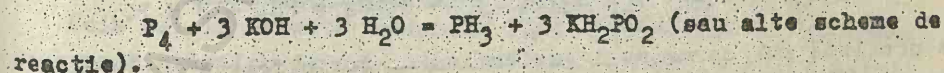
Cu metalele, formează fosfuri, ca de exemplu :



Reduce, la cald, acidul nitric la NO și acidul sulfuric la H_2S :



Prin încălzire în soluții apoase de hidroxizi alcalini, fosforul disproporționează conform ecuației :



Fosforescența constă într-un proces de oxidare a unor produși inferiori de oxidare ai fosforului care are loc în prezența umidității și depinde de temperatura și presiunea oxigenului.

Deoarece fosforul alb este foarte reactiv și toxic, el se păstrează sub apă și se manipulează cu mare atenție.

Proprietăți fiziologice.Utilizări. Fosforul alb este o otrăvă puternică pentru organism ; doza letală pentru un adult este $0,05 \text{ mg/m}^3$ aer. Ca antidot se recomandă oxid de magneziu, terebentină (esență) sau o soluția apoasă de CuSO_4 (care are și efect vomitiv) în reacție cu care se obține fosfura de cupru (II) greu solubilă. Recunoașterea sa se realizează prin prelevarea unei porțiuni din conținutul stomacului urmată de distilarea în prezența apei și a acidului sulfuric. În punctul de condensare al vaporilor de apă, prezența fosforului este indicată prin apariția unui inel fosforescent. Fosforul roșu și cel negru nu sînt toxici.

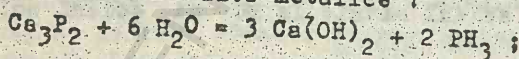
Fosforul roșu se utilizează la fabricarea chibritelor ; pasta de pe cutie este formată din sticlă pisată, MnO_2 ^{p-roșu} și iar gămălia din As_2S_3 , KClO_3 și clei. Transformat în acid fosforic și apoi în fosfat de amoniu, fosforul servește ca îngrășămint . De asemenea este utilizat la obținerea unor insecticide, anticriptogamici, medicamente, agenți de flotație, antioxidanți etc.

9.2.4. Combinațiile fosforului în stări de oxidare negative. Hidruri. Fosfuri

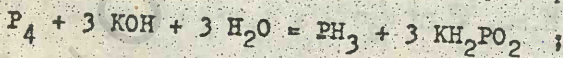
Asemănător azotului, în stările de oxidare negative (-III, -II) fosforul formează combinații de tipul hidrurilor : PH_3 - fosfina (hidrogenul fosforat gazos), P_2H_4 - difosfina (hidrogenul fosforat lichid) și o formă solidă de hidrură, cu structură incertă ; la aceștia se adaugă fosfurile metalice, cu structuri diferite.

Hidrogenul fosforat gazos (fosfina), PH_3 , se obține prin următoarele metode :

-hidroliza fosfurilor metalice :



-încălzirea fosforului alb cu o soluție apoasă de KOH 50% ;

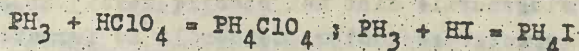


-dîsproporționarea acizilor hipofosforos și fosforos :



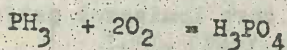
Se prezintă sub forma unui gaz extrem de toxic, foarte puțin solubil în apă. Molecula sa are o structură piramidală (asemănător amoniacului) cu $d_{\text{P-H}} = 1,42 \text{ \AA}$ și $\angle \text{HPH} = 93,5^\circ$. Valoarea mai mică a unghiului de valență, raportată la cea din molecula de NH_3 , indică o tendință la hibridizarea sp^3 mai redusă și, în consecință, proprietăți donoare mai slabe. Momentul dipolar al moleculei

este $\mu = 0,58$ D. Pe această bază, tendința de a forma cationi de tip "onium" este mai redusă decât la amoniac ; ei se formează numai în reacție cu acizi țari , ca de exemplu :

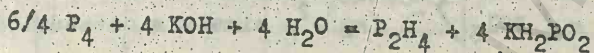


Formarea cationului fosfoniu, PH_4^+ , este însoțită de unele modificări ale geometriei tetraedrice de la PH_3 (pseudo-tetraedrică) la tetraedru regulat cu $\angle \text{HPH} = 109^\circ 28'$.

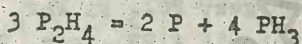
Fosfina este ,deci, o bază mai slabă decât amoniacul. În același timp, caracterul reducător al PH_3 , în raport cu cel al NH_3 , este mult mai pronunțat. În contact cu aerul, arde cu formare de acid fosforic :



Difosfina, sau hidrogenul fosforat lichid, $\text{H}_2\text{P}-\text{PH}_2$, se obține în aceeași reacție a P alb cu soluția apoasă de KOH, dar cu exces de P_4 ?



Ca formulă moleculară, este compusul analog azotului- hidrazina. Se prezintă sub forma unui lichid incolor (p.t. = -99°C , p.f. = -63°C) ce se aprinde spontan în aer. Bazicitatea sa este mai mică decât a N_2H_4 , dar prezintă proprietăți reducătoare mult mai puternice. Prin conservare suferă un proces lent de disproporționare :



Hidrogenul fosforat solid provine din P_2H_4 și ar avea formula brută $(\text{P}_2\text{H})_n$. Este foarte nestabil

9.2.5. Combinațiile fosforului în stări de oxidare pozitive (+I, +III, +IV, +V)

În stările de oxidare pozitive, fosforul formează combinații cu elementele mai electronegative decât el , adică cu halogenii și cu oxigenul.

9.2.5.1. Combinațiile fosforului cu halogenii

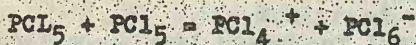
Cele mai importante combinații ale fosforului cu halogenii corespund stărilor de oxidare +III și +V : PX_3 și PX_5 ; numai iodul nu formează o pentahalogenură. Formarea celor 5 covalențe în compuşii PX_5 se explică prin participarea orbitalilor d din structura electronică a atomului de fosfor.

Trihalogenurile au structură tetraedrică (sp^3) iar pentahalogenurile - o structură bipiramidal-trigonală (d^2sp^3).

Halogenurile de fosfor sînt, în general, combinații exoterme, deci stabile ; pentahalogenurile sînt mai stabile decît trihalogenurile care prezintă caracter reducător. Căldurile de formare scad odată cu creșterea numărului atomic al halogenului.

Trihalogenurile sînt oxidate de către O_2 , sulf sau halogeni, la oxihalogenuri, POX , tiolhalogenuri, PSX_3 și respectiv pentahalogenuri. Sînt baze Lewis slabe - tîria lor crescînd odată cu creșterea numărului atomic al halogenului.

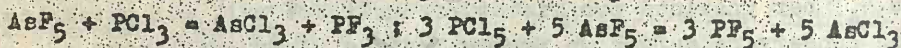
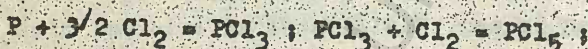
Pentahalogenurile hidrolizează ușor ; unele prezintă o conductivitate electrică apreciabilă, ceea ce sugerează o structură ionică ; este cazul PCl_5 în stare solidă care ionizează astfel :



În anumite condiții, pentahalogenurile de fosfor joacă rol de acizi Lewis, formînd cu bazele Lewis, halogenuri complexe, ca de exemplu :

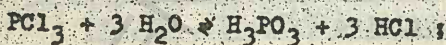


Halogenurile de fosfor se obțin prin sinteză din elemente sau prin metode speciale ; exemple :

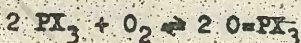


În condiții normale, PF_3 este un gaz, PCl_3 și PBr_3 - lichide iar PI_3 - solid cu punct de topire coborît ; PF_5 - gaz, PCl_5 și PBr_5 - solide. La trecerea de la P către Cl, Br I, se intensifică și culoarea lor ; PI_3 este roșie iar PBr_5 este galben-roșie.

Halogenurile de fosfor hidrolizează cu reacție acidă :



În prezența oxigenului, trihalogenurile se oxidează la oxihalogenuri :



În solvenți neapoși, pentahalogenurile reacționează cu exces de anioni X^- și formează halogenuri complexe.

9.2.5.2. Combinațiile oxigenate ale fosforului (oxizi, oxo-acizi, oxo-săruri)

În stările de oxidare pozitive, +I, +II, +III, +IV și +V, fosforul, ca și azotul, formează o serie foarte variată de combinații

oxigenate mult mai stabile decât cele corespunzătoare azotului. Principalele combinații oxigenate ale fosforului sunt prezentate în tabelul 9.3.

Tabelul 9.3. Principalele tipuri de combinații oxigenate ale fosforului

Starea de oxidare	Oxid	Oxo-acizi		Oxo-săruri	
		Formula	Denumire	Tipul anionilor	Denumirea sărurilor
+I	-	H_3PO_2	Hipofosforos	$[H_2PO_2]^-$	dihidrogeno-hipofosfiți
+III	P_2O_3 (P_4O_6)	H_3PO_3	Fosforos	$[H_2PO_3]^-$	dihidrogeno-fosfiți ;
		$H_4P_2O_5$	Pirofosforos (difosforos)	$[HPO_3]^{2-}$ $[H_2P_2O_5]^{2-}$	hidrogeno-fosfiți pirofosfiți acizi și neutri
+IV	PO_2 (P_2O_4) _n	$H_4P_2O_6$	Hipofosforic	$[P_2O_6]^{4-}$	hipofosfați
+V	P_2O_5 (P_4O_{10})	H_3PO_4	Fosforic (ortofosforic)	$[H_2PO_4]^-$ $[HPO_4]^{2-}$ $[PO_4]^{3-}$	dihidrogeno-fosfați ; hidrogeno-fosfați ; fosfați neutri
		$H_4P_2O_7$	Pirofosforic (difosforic)	$[H_2P_2O_7]^{2-}$ $[P_2O_7]^{4-}$	dihidrogeno-pirofosfați ; pirofosfați neutri
		$(HPO_3)_n$	Metafosforic (polimetafosforic)	$[PO_3]^-$	metafosfați (polimetafosfați)
		H_3PO_5	Peroxomonofosforic	$[PO_5]^{3-}$	peroxomonofosfați ;
		$H_4P_2O_8$	Peroxodifosforic	$[P_2O_8]^{2-}$	peroxodifosfați

Oxidii fosforului, compuși exotermi, prezintă caracter de anhidride, simple (P_2O_3 , P_2O_5) sau mixte (PO_2). Manifestă tendință de a dimeriza formând structuri asemănătoare moleculei P_4

cu apariția unor legături P-O-P și P = O.

Oxo-acizi fosforului se împart în următoarele clase :

I. Oxo-acizi simpli (orto) cu formula generală H_3PO_n , cu $n=2,3,4$; H_3PO_2 - acid hipofosforos, monobază ;
 H_3PO_3 - acid fosforos, diprotic și H_3PO_4 - acid (orto) fosforic , triprotic ;

II. Piroacizi , cu formula generală $H_4P_2O_n$, cu $n= 5,7$;

$H_4P_2O_5$ - acid pirofosforos (difosforos) și $H_4P_2O_7$ - acid pirofosforic (difosforic) ;

III. Acizi meta sau polimetafosforici-, $(HPO_3)_n$, care conțin legături piro, -P-O-P-, sub formă de polimeri ;

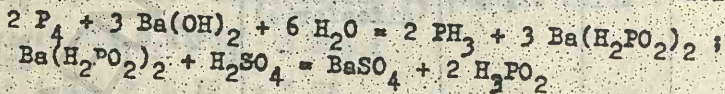
IV. Acizi cu legături ...P - P..., asemănători celor cu legături ...S-S..., dintre care cel mai cunoscut este $H_4P_2O_6$ - acid hipofosforic, în care formal, fosforul se află în starea de oxidare +IV ;

V. Peroxo-acizi, H_3PO_5 - acid monoperoxo-monofosforic și $H_4P_2O_8$ - acid peroxo-difosforic , ce conțin legătura peroxo, -O-O-.

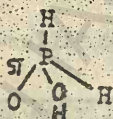
9.2.5.2.1. Combinațiile oxigenate ale fosforului în starea de oxidare +I

La starea de oxidare +I, oxidul corespunzător fosforului, P_2O are o existență incertă. În schimb, se cunoaște acidul hipofosforos, H_3PO_2 și sărurile acestuia, hipofosfiți.

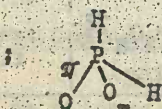
Acidul hipofosforos, H_3PO_2 , se obține prin deplasarea sa din săruri cu acizi mai tari ; sărurile- hipofosfiți se obțin prin reacția fosforului alb cu soluții apoase de baze tari :



Se prezintă sub forma unei substanțe solide cristalizate care se topește la $26,5^\circ C$. Este solubil în apă. Este un acid monoprotic, tare și prezintă proprietățile generale ale acestora. Faptul că este acid monoprotic este în acord cu structura moleculei în care doi atomi de hidrogen sînt legați



(I)



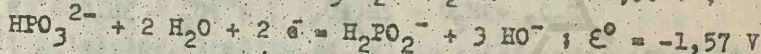
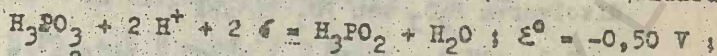
(II)

direct de atomul central de fosfor (I) și numai unul singur conferă caracter acid. Așa dar, el nu poate forma decît săruri acide, de tipul hidrogen^{hipo}fosfiților ce conțin anionul tetraedric $H_2PO_2^-$.

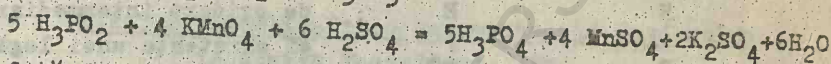
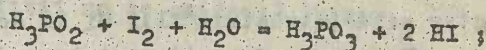
Disocierea acidului are loc conform ecuației :



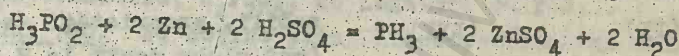
Starea de oxidare joasă, +I, a atomului de fosfor este și prezența legăturii P-H imprimă acidului și sărurilor sale caracter reductoare ce se observă și din lectura potențialelor standard :



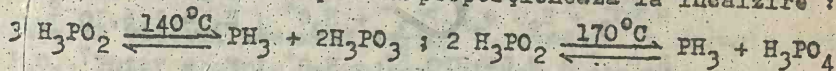
Astfel, este oxidat de către halogeni, acid sulfuric, acid nitric etc. :



Totuși, față de reductori energici cum este sistemul Zn-H₂SO₄, acidul hipofosforos se comportă drept oxidant și se reduce la PH₃ :



Deoarece poate funcționa atât ca reductoare cât și ca oxidant, este evident că acest compus disproporționează la încălzire :

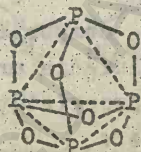


Hipofosfiții metalici, M^IH₂PO₂ sau M^{II}(H₂PO₂)₂ sînt, în general, săruri ușor solubile în apă, cu proprietăți reductoare.

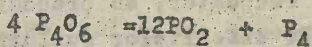
9.2.5.2.2. Combinațiile oxigenate ale fosforului în starea de oxidare +III

La starea de oxidare +III, se cunosc combinațiile : P₂O₃ și forma dimeră, P₄O₆ (trioxid de difosfor sau anhidridă fosforică), H₃PO₃, acidul fosforos și sărurile acestuia- fosfiți.

Oxidul P₂O₃, se obține prin acțiunea unui curent de aer asupra fosforului uscat. Compusul există în mai multe modifi cații. Cea mai comună are o rețea moleculară formată din molecule de P₄O₆ - dimer, ce conțin 4 tetraedri uniți prin atomi de oxigen; structura (I). Dimerul are p.t.=23,8°C și p.f.=175,4°C și este foarte puțin solubil în CS₂. Se descompune la 200°C, cu formare de PO₂ și P₄ :



(I)

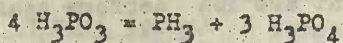
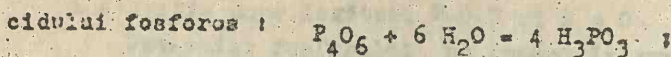


Cu oxigenul formează P₂O₅ : P₂O₃ + O₂ = P₂O₅

Este un oxid acid cu caracter de anhidridă. Cu

apă rece se formează, la agitare, acid fosfo-

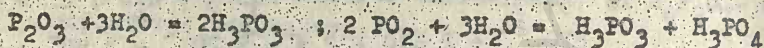
ros ; la cald, reacția este explozivă datorită descompunerii a-



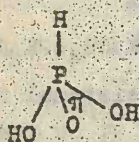
Din punct de vedere redox, are proprietăți reducătoare.

Acidul fosforos, H_3PO_3 , se obține pe baza următoarelor reacții :

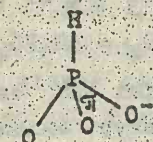
- hidroliza trichlorurii de fosfor : $PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl$;
- dizolvarea P_2O_3 sau PO_2 în apă :



În molecula acidului neionizat, unul din cei trei atomi de hidrogen este legat direct de atomul central de fosfor și numai ceilalți doi imprimă caracter acid (structura II). Și în acest caz, starea



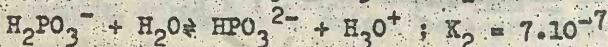
(II)



(III)

de oxidare intermediară, +III, cît și existența unei legături P-H imprimă, alături de caracterul acid datorat atomilor de hidrogen ionizabili, proprietăți reducătoare (mai slabe decît la H_3PO_2). Așa dar,

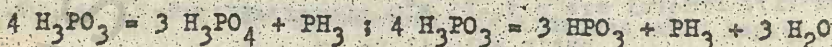
acidul hipofosforos este un acid diprotic , slab :



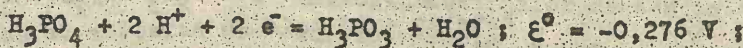
Formează astfel două tipuri de săruri, acide $M^I H_2PO_3$ și $M^I HPO_3$. Încercările de a obține săruri trimetalice, ce ar rezulta din forma simetrică a acidului , $P(OH)_3$, nu au dat rezultatele așteptate. Se pare că aceasta din urmă ar exista , în echilibru tautomer cu forma asimetrică numai în acidul proaspăt preparat.

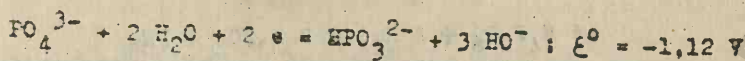
Ionii $H_2PO_3^-$ și HPO_3^{2-} , din sărurile corespunzătoare , prezintă geometrie tetraedrică.

Acidul fosforos se prezintă sub formă solidă cu p.t. = $-71^\circ C$ cînd se transformă într-un lichid incolor și siropos. Se dizolvă în apă, în orice proporție, dar prin încălzire , la $200^\circ C$, se descompune conform ecuațiilor :

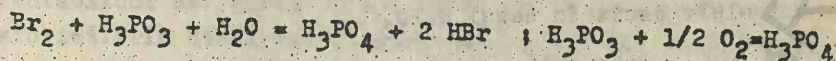


Din punct de vedere redox, acidul fosforos se comportă atât ca oxidant cît și ca reducător, cu predominanța celui din urmă; potențialele redox ale diferitelor cupluri indică proprietățile puternic reducătoare ale acidului și sărurilor sale :





Astfel, este oxidat de halogeni, oxigen, acid sulfuric, acid nitric etc, la acid fosforic :



Reducătorii energici, cum este hidrogenul atomic, reduce acidul fosforos - un oxidant foarte slab, la PH_3 :

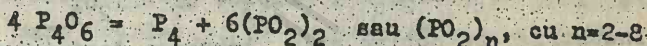


Fosfiții metalelor alcaline și cel de calciu se dizolvă în apă ; ceilalți sînt foarte greu solubili. Spre deosebire de hipofosfiți, fosfiții nu se oxidează în aer.

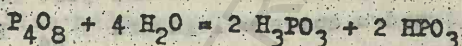
9.2.5.2.3. Combinațiile oxigenate ale fosforului în starea de oxidare +IV

La starea de oxidare +IV, se cunosc combinațiile : PO_2 și acidul hipofosforic, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$, cu legături ...P-P...

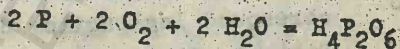
Oxidul, PO_2 se obține prin disproporționarea anhidridei fosforoase, la $t = 200^\circ\text{C}$:



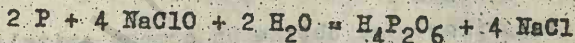
Densitatea de vapori, măsurată la 500°C , conduce la formula tetrameră, P_4O_8 . Prin formula sa moleculară, ar putea fi considerat, teoretic, anhidrida acidului hipofosforic, în realitate, el se comportă drept o anhidridă mixtă :



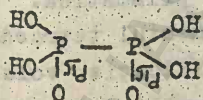
Acidul hipofosforic, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$, se formează, alături de acidul fosforos și fosforic, la oxidarea lentă a fosforului alb în prezența apei :



Se mai poate obține prin deplasarea sa din săruri cu acizi mai tari sau prin oxidarea fosforului cu NaClO :



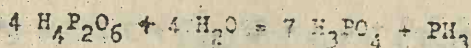
Pe baza structurii sale moleculare, acidul hipofosforic



este un acid slab, tetrabazic ; $K_1=10^{-2,2}$; $K_2=10^{-2,81}$; $K_3=10^{-7,27}$ și $K_4=10^{-10}$. Sub ac-

țiunea luminii se descompune în HPO_3 și H_3PO_3 .

La temperatură mai înaltă, în soluție apoasă, disproporționează ca și H_3PO_3 :



Sărurile lui, hipofosfați, sînt, în general, puțin solubile în apă. Proprietățile reductoare ale acidului și sărurilor sînt mai slabe decît în cazul H_3PO_3 .

9.2.5.2.4. Combinațiile oxigenate ale fosforului în starea de oxidare +V

În starea de oxidare +V, cea mai comună, fosforul formează o mare varietate de combinații care își au originea în următorii compuși de bază: P_2O_5 (pentaoxidul de difosfor) cu varietățile sale, acizii fosforici începînd cu acidul orto-fosforic, H_3PO_4 și cei derivați din acesta și sărurile lor care sînt foarte numeroase. Este starea de oxidare cea mai stabilă a fosforului, întrucît, în natură el se găsește sub formă de combinații cu P(+V).

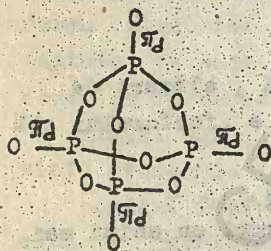
9.2.5.2.4.1 Pentaoxidul de difosfor, P_2O_5

Pentaoxidul de difosfor se obține prin arderea fosforului în aer uscat sau prin oxidarea hidrurilor de fosfor și a P_2O_3 :



În industrie, se obține prin tratarea fosfatului de calciu cu silice în cuptor electric.

În stare de vapori, are compoziția dimeră P_4O_{10} , în care moleculele conțin 4 tetraedri PO_4 unite între ele prin intermediul atomilor de oxigen, ca în reprezentarea de mai jos. La fiecare tetraedru apare o legătură π_{pd} P-O. Distanțele $d_{\text{P-O}}$ din cicluri sînt de 1,62 Å, corespunzătoare unei legături simple, iar cele din afara ciclurilor (P=O) sînt de 1,39 Å și corespund legăturilor duble $p\pi - d\pi$ duble.

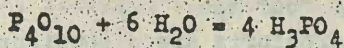
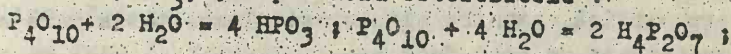


Distanța dintre doi atomi de fosfor este de 2,85 Å iar unghiul $\widehat{\text{OP}_2\text{O}}$, din cicluri este de $101^\circ 5'$.

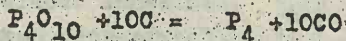
Prin răcirea vaporilor, se obține un compus cristalin ce se prezintă sub trei forme: hexagonală, ortorombică și prismatică. Modificațiile produsului solid diferă prin aranjamentul tetraedrilor. Prin oxidarea fosforului alb, se obține o modificare volatilă cu o rețea cristalină moleculară formată din specii P_4O_{10} . Prin sublimarea ei (359°C), se obține o modificare hexagonală metastabilă. Forma dimeră, moleculară, este foarte avidă de apă cu care reacționează violent. Oxidarea fosforului alb conduce și la forma-

-rea unor modificatii polimere in-care tetraedrii PO_4 se grupează în straturi unite între ele.

Pentaoxidul de difosfor are caracter de anhidridă- anhidrida fosforică. Prin dizolvare în apă, se obține mai întâi acid metafosforic, HPO_3 , și apoi acid ortofosforic :



Anhidrida fosforică este redusă de C, B și metale ușor oxidabile cu formare de fosfuri. La $900^{\circ}C$, carbonul pune în libertate fosforul :



Pentaoxidul de difosfor este utilizat drept deshidratant în procese de uscare și de obținere a altor anhidride ca de exemplu SO_3 , N_2O_5 sau Cl_2O_7 , prin deshidratarea acizilor oxigenați corespunzători.

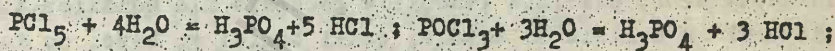
9.2.5.2.4 Acidul (orto)fosforic, H_3PO_4

Acidul ortofosforic, cel mai important acid al fosforului, se obține printr-o mare varietate de metode, din care notăm :

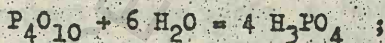
-oxidarea fosforului cu vapori de apă la $1000^{\circ}C$ sau la $600^{\circ}C$ în prezența unor catalizatori, conform ecuației :

$1/4 P_4 + 3 H_2O = HPO_3 + 5/2 H_2$; ulterior, acidul metafosforic se convertește în acid ortofosforic prin hidratare.

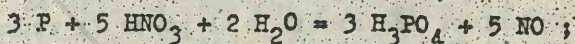
-hidroliza halogenurilor sau a oxi-halogenurilor de fosfor:



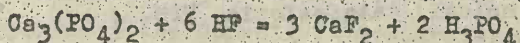
-dizolvarea anhidridei fosforice în apă :



-oxidarea fosforului alb cu acid nitric de densitate 1,2 :



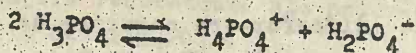
-tratarea unor fosfați acizi sau neutri cu acizi mai tari :



Dintre variantele de mai sus, descompunerea fosfaților cu acizi se utilizează în scopuri industriale.

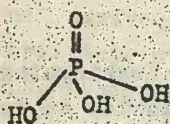
Acidul fosforic anhidru se topește la $42,3^{\circ}C$ iar hemihidratul său, $2 H_3PO_4 \cdot H_2O$, la $29,3^{\circ}C$.

Este foarte solubil în apă. Conductivitatea acidului fosforic proaspăt topit este apreciabilă, ceea ce sugerează procesul de autoprotoliză :

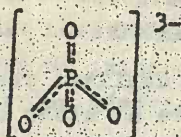


În stare lichidă și solidă, moleculele se asociază prin punți de hidrogen care explică, printre altele, și viscozitatea mare a soluțiilor concentrate de acid fosforic.

Molecula de acid orto-fosforic are o configurație de tetraedru deformat, cu următorii parametri : $d_{\text{P-O}} = 1,52 \text{ \AA}$, $d_{\text{P-O(H)}} = 1,57 \text{ \AA}$, $\angle \text{O-P-OH} = 112^\circ$ și $\angle \text{HO-P-OH} = 106^\circ$ (structura I).



(I)

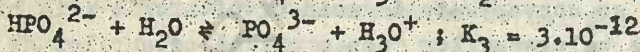
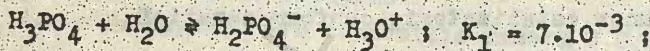


(II)

În ionul fosfat, tetraedrul este foarte ușor deformat în comparație cu geometria acidului liber, cele 4 legături P-O sînt echivalente, cu $d_{\text{P-O}} = 1,55 \text{ \AA}$, o valoare intermediară celor găsite în H_3PO_4 .

Aceasta este consecința delocalizării legăturii π_{pd} (P=O) care se extinde la cele 4 legături P-O.

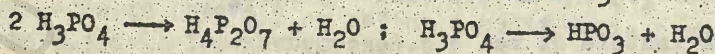
Acidul fosforic este triprotic, de tărie mijlocie spre slabă:



În acest sens, prezintă reacțiile generale ale acizilor ; reacționează cu o serie de metale, oxizi bazici și baze, cu formare de săruri.

Deși este un acid relativ slab, acidul fosforic fiind puțin volatil, deplasează azotul nitric și clorhidric (deși sînt acizi tari) din sărurile lor. Din punct de vedere redox, acidul fosforic este suficient de stabil ; el poate fi redus numai în condiții speciale sub acțiunea unor reducători foarte puternici.

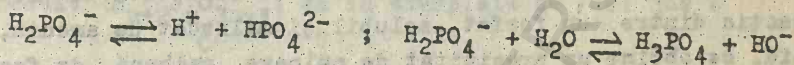
Prin încălzire puternică, acidul fosforic pierde apă (la $250-260^\circ\text{C}$) și trece în acid pirofosforic (difosforic), $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$; prin încălzirea acestuia din urmă, la 400°C , continuă pierderea apei și se obține acidul metafosforic, HPO_3 :



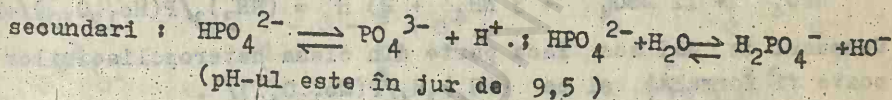
Acidul fosforic formează trei tipuri de săruri : acide, $\text{M}^{\text{I}}\text{H}_2\text{PO}_4$ și $\text{M}_2^{\text{I}}\text{HPO}_4$ și neutre, $\text{M}_3^{\text{I}}\text{PO}_4$. Acestea se denumesc dihidrogeno-fos-

-fați (sau mono-fosfați - primari), hidrogeno-fosfați (sau difosfați - secundari) și respectiv fosfați (trifosfați - terțiari). Sărurile se obțin prin neutralizarea acidului cu baze. Fosfații alcalini și de amoniu sînt solubili în apă iar cei ai metalelor alcalino-pămîntoase și ai metalelor tranziționale sînt greu solubili. De regulă, fosfații acizi sînt mai solubili decît cei neutri.

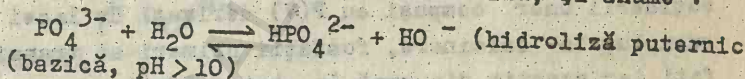
Practic, toți fosfații solubli hidrolizează în contact cu apa. Fosfații primari, ca de exemplu NaH_2PO_4 , hidrolizează cu reacție acidă, deoarece disocierea anionului este mai puternică decît efectul de modificare a pH-ului soluției datorat hidrolizei :



Fosfații secundari și cei terțiari au, în schimb, reacție bazică, deoarece disocierea speciilor HPO_4^{2-} este mult mai redusă decît efectul hidrolizei :



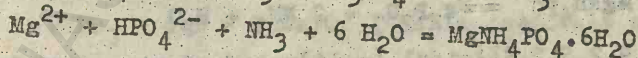
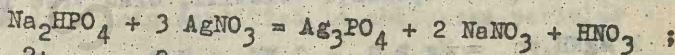
terțiari : are loc singurul proces de hidroliză, și anume :



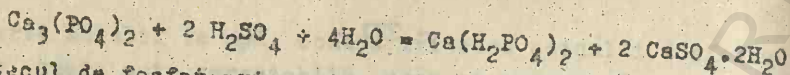
Pe această bază, din amestecul în diferite proporții de fosfat primar și secundar, se pot realiza amestecuri tampon.

Fosfații prezintă multiple utilizări. Astfel, fosfații acizi de potasiu și de amoniu, KH_2PO_4 și $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ se utilizează ca îngrășăminte. Fosfatul terțiar de sodiu, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se folosește la epurarea apelor industriale.

Fosfații de Ag(I) și cel dublu de Mg(II) și de amoniu, greu solubli, se obțin prin metode convenabile și se utilizează în chimia analitică :

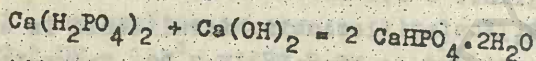


Foarte importanți, ca domenii de utilizare, sînt fosfații de calciu. Fosfatul tricalcic, greu solubil, ce se găsește și în natură sub formă de apatite, se utilizează la obținerea P, H_3PO_4 , a îngrășămintelor pe bază de fosfor. În acest ultim scop, fosfatul terțiar de calciu insolubil se tratează cu H_2SO_4 transformîndu-se în fosfat primar de calciu :

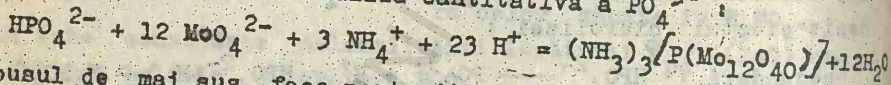


Amestecul de fosfat primar de calciu și ghips poartă numele comercial de superfosfat. Superfosfatul dublu se obține din fosfați bogați în carbonați dar săraci în acid fosforic și are în compoziție doar $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$.

Fosfatul secundar de calciu, CaHPO_4 , deși este greu solubil, este foarte ușor asimilat de plante și se obține din fosfat primar de calciu și $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

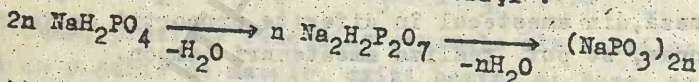


Fosfații solubili se utilizează în foarte multe alte domenii, ca de exemplu, obținerea fosfaților greu solubili cu importanță în chimia analitică calitativă și cantitativă. Astfel, prin reacția dintre un fosfat solubil și molidat de amoniu, în mediu acid, se obține un precipitat de culoare galbenă, de fosfomolidat de amoniu ce servește ca reacție pentru identificarea ionului fosfat dar și la analiza cantitativă a PO_4^{3-} .

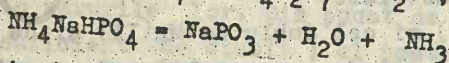
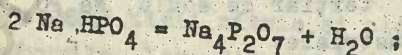


Compusul de mai sus face parte din clasa heteropoliaizilor și poate fi formulat și ca $(\text{NH}_4)_3\text{H}_4\sqrt{\text{P}(\text{Mo}_{12}\text{O}_{42})}$.

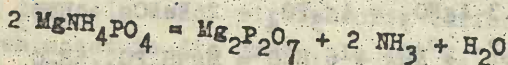
O serie de fosfați constituie punctele de plecare în vederea obținerii unor compuși cu P(V) derivați de la cei de bază. De exemplu, la calcinare, fosfații primari se transformă în pirofosfați iar aceștia din urmă în metafosfați:



Fosfații secundari trec, prin calcinare, în pirofosfați, iar cei secundari care conțin radicali volatili trec în metafosfați:



Fosfații terțiari sînt, în general, stabili la calcinare, în afară de cazul în care conțin componenți volatili, cînd trec în pirofosfați:



9.2.5.2.43 Acidul (poli)metafosforic, $(\text{HPO}_3)_n$

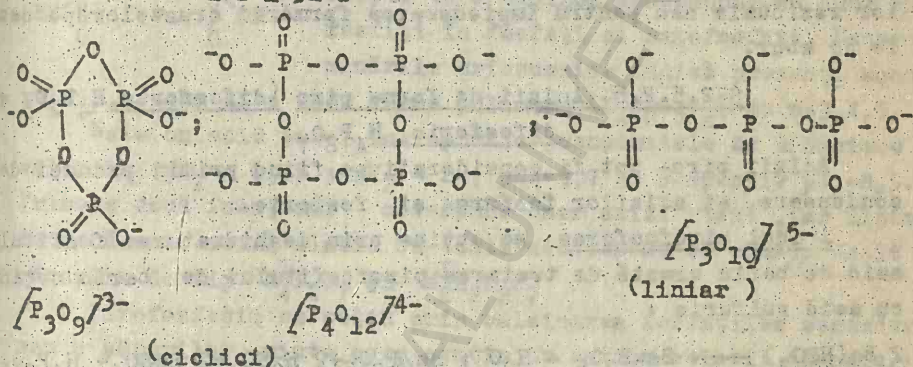
Acidul metafosforic se obține prin încălzirea, într-un creuzet din Pt sau Au, a acidului ortofosforic sau pirofosforic pînă la rogu închis (320-400°C):



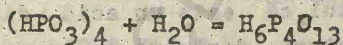
Produsul răcit i se adaugă puțin NaOH sau oxid de magneziu pentru a-l manipula mai ușor. Are aspect sticlos de unde și numele de sticlă de fosfor.

Acidul metafosforic este un produs solid, delicvescent, amestecat cu mai multe specii polimere. În rezultat, acidul ca monomer, HPO_3 , nu există, ci numai polimerul de forma $(\text{HPO}_3)_n$. Este un acid tare ; gradul de polimerizare variază între $n=2$ și $n=6$. Astfel au fost identificați acizii di- tri- și hexa-metafosforici. În privința sărurilor lui, lucrurile sînt mult mai complicate. Toate aceste forme trec, în prezența apei, în acid fosforic.

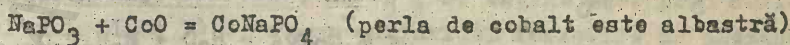
Acizii poli-metafosforici, ca și sărurile lor, pot prezenta structuri ciclice sau aciclice, cu formulele generale $\text{H}_n\text{P}_n\text{O}_{3n}$ și respectiv $\text{H}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$, ca în exemplele de mai jos.



Prin încălzire, acidul metafosforic se depolimerizează și se volatilizează fără descompunere în P_2O_5 și apă. Depolimerizarea în soluție apoasă duce la acizii polifosforici. De exemplu, acidul tetrametafosforic ciclic, în prezența apei, este convertit în acidul tetrafosforic, liniar din seria $\text{H}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$:



Sărurile acidului metafosforic sînt substanțe polimere, cu formula generală $(\text{H}^+\text{PO}_3)_n$, cu $n=1...6$. Metafosfatul de sodiu, care se obține prin calcinarea fosfatului acid de Na și amoniu, se utilizează în chimia analitică la obținerea perlelor :



Structura acizilor polifosforici și a polifosfaților se determină cu ajutorul proprietăților care depind de mărimea moleculelor (viscozitate, presiune osmotică etc). Se știe că prima cons-

-tanta de disociere a acidului fosforic corespunde unui acid tare, a doua unui acid slab. In polifosfați, fiecare grupare PO_4 din catenă posedă o funcție de acid tare. Grupările PO_4 marginale posedă și o funcție de acid slab. Determinind prin titrare raportul dintre funcțiile de acid tare și slab, se stabilește numărul grupărilor PO_4 marginale și se poate deduce mărimea macromoleculelelor. Masa moleculară se poate determina crioscopic sau prin măsurători de conductivitate electrică.

Din amestecurile de polifosfați, componenții se pot separa prin cromatografie sau cu ajutorul săginilor schimbătoare de ioni. O serie de săruri ale acestor acizi, pot funcționa, ele însele, ca schimbători de ioni (cationiți).

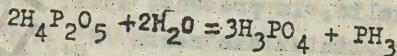
Fosfații condensati formează complecși solubili cu o serie de metale și, de aceea, se pot folosi ca agenți de tratare a apelor reziduale sau pentru împiedecarea formării crustelor pe cazanele de abur.

9.2.5.2.5. Acizii de forma piro (difosforos, $H_4P_2O_5$ și difosforic, $H_4P_2O_7$)

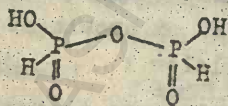
Acizii piro- pot fi considerați ca fiind primii produși de condensare ai acizilor fosforos și fosforic.

Acidul pirofosforos se obține prin deshidratarea fosfitului acid de bariu urmată de tratarea pirofosfitului de bariu obținut cu acid sulfuric :

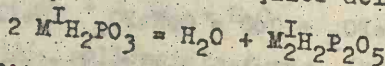
$2 Ba(HPO_3) \longrightarrow Ba_2P_2O_5 + H_2O$; $Ba_2P_2O_5 + 2 H_2SO_4 = 2 BaSO_4 + H_4P_2O_5$
Se prezintă sub forma unor ace incolore delievescente care se topesc la $38^\circ C$, solubile în apă cu formare de acid fosforos. La încălzire, se descompune (disproporționează) cu formare de PH_3 și acid fosforic :



Această descompunere cit și faptul că este un acid diprotic pledează în favoarea unei structuri derivate de la acidul fosforos; cei doi atomi de hidrogen legați direct de atomul de fosfor imprimă caracter reducător.

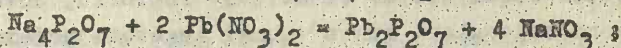
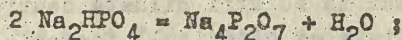


Sărurile sale, pirofosfiți, se obțin prin încălzirea fosfiților acizi în vid :

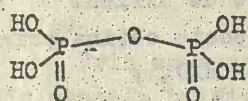


În soluție apoasă, pirofosfiții hidrolizează, cu formare de fosfiți : $H_2P_2O_5^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2 H_2PO_3^-$

Acidul pirofosforic (disfosforic) $H_4P_2O_7$ se poate obține prin încălzirea la roșu ($240^\circ C$) a fosfatului disodic, urmată de trecerea pirofosfatului de sodiu obținut în pirofosfat de plumb din care acidul liber este obținut în soluție prin barbotare cu H_2S :



În stare pură este un solid alb, sticlos cu p.t. = $61^\circ C$. Se obține foarte greu în stare cristalizată. Proprietățile sale sînt explicate suficient de bine pe baza unei structuri simetrice ;



au fost propuse și structuri asimetrice cu scopul de a explica descompunerea unor pirofosfiți în fosfați și metafosfați. Determinările crioscopice indică prezența monomerului, precum și a unor forme polimere, $(H_4P_2O_7)_n$, cu $n=3,4,5$.

Este un acid tare, tetraprotic, constantele de disociere au valorile : $pK_1 = 0,85$; $pK_2 = 2$; $pK_3 = 6,7$ și respectiv $pK_4 = 8,5$. Primele două funcțiuni corespund unor acizi tari, iar ultimele două unor acizi slabi. Cu toate acestea nu se cunosc decît sărurile de tip $M_4^I P_2O_7$ și $M_2^I H_2P_2O_7$.

Pirofosfații se obțin prin calcinarea fosfaților secundari sau a sărurilor mixte care conțin un cation volatil (amoniu):

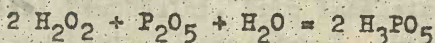


Pirofosfații alcalini, neutri, sînt solubili în apă. Cu mici excepții, pirofosfații acizi sînt solubili în apă și prezintă o reacție acidă. Pirofosfatul de magneziu, insolubil în apă, servește la determinarea cantitativă a magneziului.

9.2.5.2.6. Peroxo-acizii fosforici

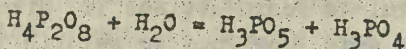
Dintre peroxo-combinațiile fosforului, mai importante sînt cele de tipul peroxo-acizilor, și anume : H_3PO_5 - acid monoperoxo-fosforic și $H_4P_2O_8$ - acid peroxo-difosforic.

Acidul peroxo-fosforic, H_3PO_5 , se obține ușor prin acțiunea apei oxigenate 30 % asupra anhidridei fosforice în prezența apei :

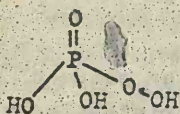


Se mai obține prin electroliza fosfaților secundari ai metalelor lor alcaline în prezența fluorurilor, la pH mic și densități mari de curent, cînd alături de monoperoxofosfați se obțin și

peroxo-difosfați. Prin hidroliza acidului peroxo- difosforic se formează acidul peroxo-fosforic :



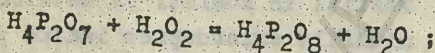
Acidul este stabil numai în soluții diluate neutre sau alcaline. Prezintă aceeași aciditate ca și acidul fosforic, dovadă că în structura sa moleculară apare numai legătura peroxidică ;



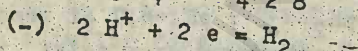
funcția acidă din gruparea -O-O-H este foarte redusă. În schimb, acidul prezintă proprietăți oxidante ; el oxidează KI la I_2 , sulfatul de mangan (II) la permanganat etc. Sărurile lui

lui, proxo-sulfați se descompun cu eliberare de oxigen.

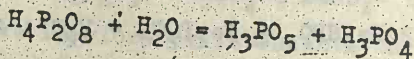
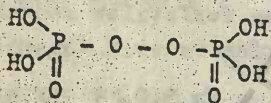
Acidul peroxo-difosforic, $H_4P_2O_8$, se poate obține prin :
- reacția dintre acidul pirofosforic și H_2O_2 ;



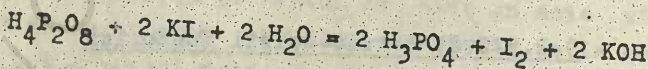
-electroliza acidului fosforic sau a fosfaților, cu anod de platină : $(+) 2 K_2PO_4^- = K_4P_2O_8 + 2 e ;$



Prin analogie cu acidul peroxo-disulfuric, s-a propus o structură simetrică ; este un acid tetraprotic. Atât acidul liber cât și sărurile lui sînt puțin stabile și hidrolizează ușor :



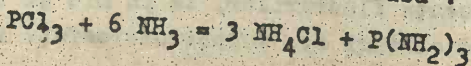
Proprietățile oxidante ale peroxo-difosfaților sînt mai slabe decît în cazul peroxo-fosfaților ; de exemplu, sub acțiunea lor, oxidarea anionului iodură are loc cu o viteză mai redusă ;



2.2.5.2.10. Unele aspecte privind chimia combinațiilor fosforului cu azotul

Ca și în cazul altor omologi, ca de exemplu O-S, F-Cl, și în sistemul N-P se pot forma o serie de legături chimice ce generează compuși de mare importanță, inclusiv pe cei de tipul polimerilor anorganici.

Triclorura de fosfor reacționează cu amoniacul și formează, la temperaturi joase, triamida fosforică :



9.3. Arsenul și stibiul

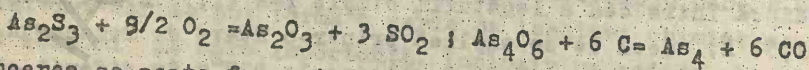
Arsenul (As) și stibiul sau antimoniul (Sb) - omologii superiori ai N și P, din grupa a V-A, fac trecerea de la caracterul nemetalic, tipic, la cel metalic concretizat în cazul ultimului element din grupă, bismutul (Bi). Ele sînt mai curînd semimetale și prezintă, deci, proprietăți diferite de ale azotului și fosforului. Acesta este și motivul pentru care se studiază împreună.

Cum se observă și din analiza unor proprietăți ale elementelor din grupa a V-A (tabelul 9.1), energia de ionizare scade în seria de elemente As-Sb-Bi și se accentuează caracterul metalic al elementelor. Consecință a structurii lor electronice, importanța orbitalilor d, în formarea legăturilor chimice, crește în aceeași serie. Datorită tendinței electronilor din ns^2 de a se transforma într-o pereche inertă de electroni, stabilitatea stării de oxidare maxime +V a atomilor lor scade o dată cu creșterea numărului atomic Z. Drept urmare, dintre toate stările de oxidare posibile, -III, 0, +III și +V, la ultimul element din grupă, combinațiile cele mai stabile corespund stării de oxidare +III (în cazul Bi); în același timp, rezultă că Sb(V) manifestă caracter oxidant mult mai puternic decît N(+V).

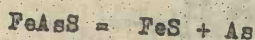
9.3.1. Stare naturală. Obținere.

Arsenul și stibiul sînt mai puțin răapîndiți pe pămînt decît N și P. Cele două elemente se găsesc, de asemenea, numai sub formă de combinații, dintre care mai importante sînt sulfurile: As_2S_3 - auripigment; As_2S_2 - realgar; $FeAsS$ - arsenopirita sau mispichel; Sb_2S_3 - stibină.

Elementele se obțin prin metoda reducerii chimice (ca și în cazul fosforului). Astfel, arsenul se obține ca produs secundar la fabricarea Cu, Sn, Ni, Pb, deoarece în timpul prăjirii oxidante a minereurilor se formează As_4O_6 , volatil, ce se recuperează sub formă solidă în camerele de desprăfuire; ulterior oxidul de As este redus cu cărbune:



Reducerea se poate face și cu magneziu metalic. În cazul încălzirii $FeAsS$, se obține direct arsen:



Stibiul se obține pe aceeași cale; uneori se apelează la calcinarea sulfurii de stibiu în prezența ferului:



9.3.2. Proprietăți fizice și chimice

Proprietăți fizice. Ca și fosforul, arsenul și stibiul prezintă fenomenul de alotropie. De remarcă că stabilitatea modificărilor nemetalice scade în seria $\text{P} > \text{As} > \text{Sb}$; în același sens crește stabilitatea celor metalice. Arsenul prezintă cele mai multe modificări cristaline. Până la 800°C , el apare sub formă de molecule tetratomice, As_4 . Prin răcire bruscă, vaporii de arsen se condensează și formează o altă modificare nemetalică, arsen galben ($d=2 \text{ g/cm}^3$), izomorf cu fosforul, alb-solubil în CS_2 . Este ceva mai puțin stabilă decât P-alb și poate fi ușor convertită într-o modificare metalică, arsen gri sub acțiunea luminii sau a unei încălziri moderate.

Forma nemetalică a antimoniului - Sb-galben este mai nestabilă decât As-galben; bismutul nu prezintă modificări nemetalice.

Modificările stabile în condiții normale (As-gri, stibiu-gri) au aspect metalic și prezintă proprietăți conductoare. Sunt forme izomorfe și au aceeași rețea cristalină - structură în straturi, în care fiecare atom piramidal este legat prin alți trei vecini (la o anumită distanță) din planul vecin al acelui strat și alți trei, la o distanță mai mare, din stratul adiacent. Diferența dintre distanțele internucleare din același strat și între stratele adiacente descrește în seria As-Sb-Bi ($0,63 \text{ \AA} - 0,50 \text{ \AA} - 0,37 \text{ \AA}$), cu tendința de egalare a acestora. Datorită similarității rețelelor cristaline, Sb formează soluții solide cu As și Bi.

Formele stabile ale acestor elemente se deosebesc, totuși, printr-o serie de proprietăți. Astfel, densitatea crește de la As la Bi, temperatura de topire scade, în același sens ($\text{As}-318^\circ\text{C}$, $\text{Bi}-271^\circ\text{C}$) etc. Arsenul și majoritatea combinațiilor sale sunt toxici puternici.

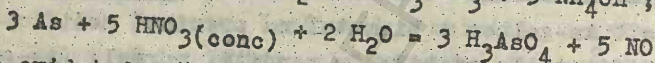
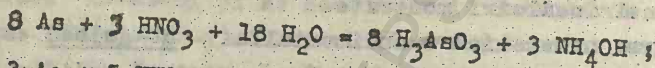
Proprietăți chimice. În comparație cu fosforul (forma P-alb), arsenul și stibiul prezintă o reactivitate mai redusă. La aceste elemente, se constată atenuarea funcției oxidante pe seama creșterii funcției metalice, de reducători. În acest sens, As și Sb se plasează în seria tensiunilor electrochimice după hidrogen, între acesta și cupru: $\text{As}^{3+}/\text{As} - \xi^\circ = +0,30 \text{ V}$; $\text{Sb}^{3+}/\text{Sb} - \xi^\circ = 0,2 \text{ V}$. În condiții normale, atomii lor sunt stabili față de aer sau apă.

Arsenul și stibiul manifestă caracter reducător față de nemetale și o serie de compugi cu caracter oxidant. Astfel, ei reac-

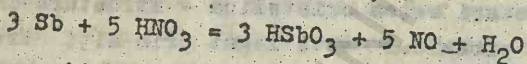
reacționează cu oxigenul, la încălzire, formînd compuşii de forma E_2O_3 ; cu halogenii se obțin halogenuri de tipul EX_3 și EX_5 . Pentahalogenura se formează numai în cazul reacției As cu fluorul (AsF_5). Cu sulful topit, se obțin sulfuri de tipul As_2S_2 , As_2S_3 , Sb_2S_3 .

În reacție cu metalele puternic electropozitive, se obțin arsenuri (Li_3As , Na_3As , Mg_3As_2 etc.).

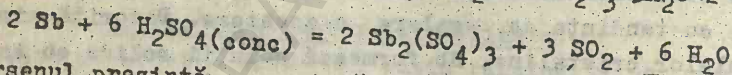
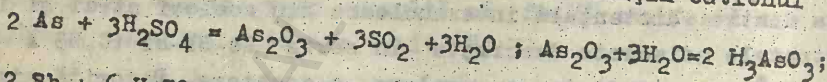
Acizii oxigenați, cu caracter oxidant, reacționează cu As și Sb formînd fie oxizi (oxo-acizi) fie oxo-săruri. Astfel, acidul nitric diluat formează cu As acid arsenios, în timp ce acidul nitric concentrat formează acid arsenic (cel fumant are efect pasivant asupra arsenului datorită formării unei pelicule aderente de As_2O_3).



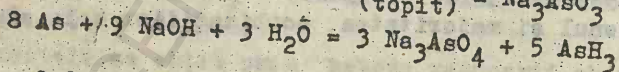
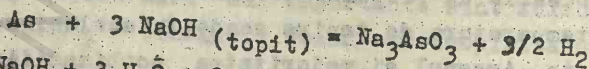
Stibiul este oxidat de către HNO_3 conc. la oxidul hidratat de formă $Sb_2O_5 \cdot xH_2O$ (acid metasibic):



Acțiunea acidului sulfuric asupra celor două elemente conduce la formarea oxizilor sau chiar a sărurilor ce conțin cationul Sb^{3+} :



Arsenul prezintă proprietăți amfotere și reacționează cu baze tari, în topitură și în soluție apoasă:



9.3.3. Combinațiile arsenului și stibiului

Arsenul și stibiul formează o serie de combinații în stările de oxidare -III, +III și +V. În starea joasă de oxidare, -III, se cunosc hidrurile EH_3 și combinațiile binare de tipul arsenurilor și stibiurilor metalice. În stările pozitive de oxidare, cele două elemente formează oxizi, E_2O_3 și E_2O_5 , halogenuri, EX_3 și EX_5 , oxo-acizi, H_3EO_3 și H_3EO_4 cît și sărurile corespunzătoare.

În general, caracterul acid al compuşilor crește o dată cu creșterea stării de oxidare al elementului central dar scade de la As la Sb. Gradul de covalență al legăturii E-X, scade de la

As la Sb; halogenurile trivalente ale stibiului conțin în stare solidă cationul Sb^{3+} , care în soluție apasă hidrolizează cu formarea cationului stibil, SbO^+ :



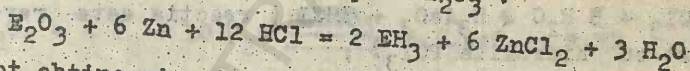
Tendința elementelor de a forma legături duble π_{pd} scade odată cu creșterea volumului atomic ;este și motivul pentru care stibiul își realizează hexa-coordinația pe baza formării a 6 legături σ în oxo-compuşii de tipul $[Sb(OH)_6]^-$.

9.3.3.1. Combinațiile arsenului și stibiului în starea de oxidare -III (hidruri, săruri)

Atenuarea caracterului nemetalic în seria P-As-Sb-Bi, se regăsește și în proprietățile combinațiilor lor cu hidrogenul de forma EH_3 . În acești compuşii, polaritatea și tăria legăturii E-H scade și ,în consecință, participarea electronilor s^2 la formarea hibrizilor sp^3 este din ce în ce mai puțin importantă. Astfel, unghiul de legătură HEH se apropie de 90° , cu reducerea corespunzătoare a dipolmomentului moleculelor EH_3 .

În condiții normale, AsH_3 (arsina), SbH_3 (stibina) sînt gaze cu miros caracteristic, neplăcut; moleculele sînt puternic endoterme, nestabile. Bazicitatea lor este mult mai slabă decît cea a NH_3 sau PH_3 ; în schimb, sînt reducători foarte energici.

Nu se obțin prin sinteză din elemente ,ci prin reducerea compuşilor oxigenați, ca de exemplu E_2O_3 :

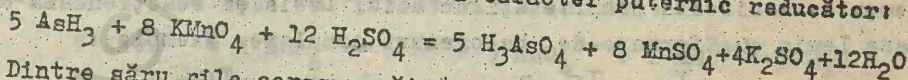


Se mai pot obține și prin hidroliza acidă a arsenurilor și stibiurilor metalice :



Fiind baze foarte slabe, cationii de tip "onium" sînt puțin stabili; doar la As, cationul arsoniu, AsH_4^+ , poate fi detectat prin spectroscopie I.R într-un amestec de AsH_3 și HI.

Hidrurile de As și Sb manifestă caracter puternic reducători:



Dintre sărurile corespunzătoare combinațiilor EH_3 , doar arsenurile și stibiurile metalelor din blocul s pot fi considerate combinații ce conțin ionii E^{3-} în stare solidă. În celelalte cazuri, interacțiunea dintre metal și As sau Sb se formează compuşii cu caracter metalic. Lărgimea benzii interzise din acești com-

puzi intermetalic scade în seria nitruri, fosfuri, arsenuri, stiburi, (consecință a creșterii importanței legăturii delocalizate specifice stării metalice). De altfel, As și Sb (ca și Bi) formează o serie de aliaje de tipul eutecticilor. Astfel, aliajul ce conține 60 % Bi, 25 % Pb, 12,5 % Sn și 12,5 % Cd, numit metal Wood, se topește la 65-70°C, iar cel care conține 60 % Bi și 40 % Cd se topește la 144°C. Astfel de aliaje se utilizează în sistemele automate de siguranță electrică.

9.3.3.2. Combinațiile As și Sb în stări de oxidare pozitive (+III, +V)

9.3.3.2.1. Halogenuri

Dintre halogenuri, combinațiile pentacoordinate se cunosc numai la As cu $X = F$; combinația $AsBr_5$ este foarte nestabilă.

Se obțin, în general, prin sinteză din elemente, sub formă gazoasă (AsF_5), lichidă (AsF_3) sau solidă (celelalte). Caracterul covalent al legăturii E-X, scade de la As și Sb cât și cu scăderea stării de oxidare a elementului central. În cazul stibiului, compuşii SbX_3 , prezintă caracterul ionic cel mai pronunțat.

Geometria moleculelor covalente este asemănătoare cu cea a combinațiilor corespunzătoare ale azotului și fosforului; EX_3 - tetraedrică (sp^3), EX_5 - bipiramidal trigonală (sp^3d).

În prezența apei, hidrolizează cu formare de produși diferiți dar cu aceeași reacție acidă:

$AsCl_3 + 3 H_2O \rightleftharpoons H_3AsO_3 + 3HCl$; reacția este reversibilă, în raport cu hidroliza PCl_3 ;

$SbCl_3 + H_2O \rightleftharpoons SbOCl + 2 HCl$; (se formează oxo-cationul SbO^+ , numit cationul stibil);

$2 SbOCl + H_2O \rightleftharpoons Sb_2O_3 + 2 HCl$

$AsF_5 + 4 H_2O \rightleftharpoons H_3AsO_4 + 5 HF$

Astfel trihalogenurile cât și pentahalogenurile celor două elemente manifestă proprietăți de acizi Lewis și reacționează cu baze Lewis cu formare de halogenuri complexe. Exemple:

$EX_3 + M^I X = M^I [EX_4]$; $EX_3 + 2 M^I X = M_2^I [EX_5]$;

$EX_5 + M^I X = M^I [EX_6]$

Anionii EX_4^- ; EX_5^{2-} și EX_6^- prezintă geometrii diferite: tetraedrică (sp^3), octaedrică - cu o pereche de electroni neparticipanți în cel de al 6-lea vîrf al octaedrului- (sp^3d^2) și respectiv

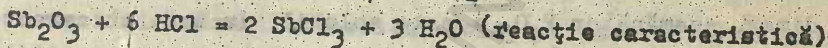
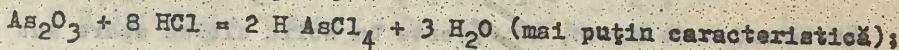
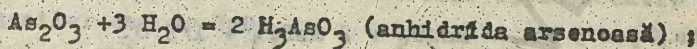
de octaedru regulat (sp^3d^2)

2.1.3.2.2. Combinatiile oxigenate ale As și Sb în starea de oxidare +III

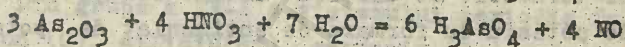
La starea de oxidare +III, se cunosc oxizii, H_2O_3 , oxo-acizii H_3EO_3 (acid arsenos, acid stibios), HEO_2 (metaarsenos, metastibios) și sărurile corespunzătoare. În general, stabilitatea acestor compuși crește o dată cu trecerea de la As la Sb, în sensul atenuării caracterului reducător.

Oxizii, H_2O_3 , se obțin prin sinteză din elemente, sau prin oxidarea As și Sb cu diferiți oxidanți. Trioxidul de arsen prezintă o rețea moleculară ce conține unitățile As_4O_6 iar Sb_2O_3 este un polimer $(Sb_2O_3)_\infty$.

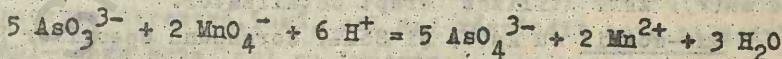
Oxizii au caracter amfoter cu predominanța celui acid la As și a celui bazic la Sb:



Din punct de vedere redox, oxizii manifestă, în primul rând, caracter reducător care scade de la As la Sb. De exemplu, As_2O_3 , utilizat ca reducător în chimie, poate fi oxidat ușor de către iod, acid nitric etc :

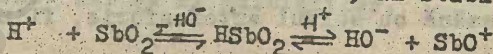


Oxo-acizii, H_3EO_3 , sînt foarte puțin stabili. La As este cunoscut numai în soluția apoasă, iar la Sb, numai sub forma sărurilor de tipul meta-stibiților, $M^I SbO_2$. De altfel, și la As se cunosc săruri de tipul meta-arseniților, $M^I AsO_2$. Acidul arsenos este triprotic, slab și formează săruri, arseniți și metaarseniți. Arseniții sînt utilizați ca reducători în chimie :



Anionul metaarsenit, AsO_2^- , se întilnește într-o sare dublă, un aceto-metaarsenit de Cu(II), $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 3Cu(AsO_2)_2$, utilizat drept insecticid (verdele de Paris).

Acidul meta-antimonos, neizolat, $HSbO_2$, manifestă proprietăți amfotere și formează săruri, mai stabile :



9.3.3.2.3. Combinațiile oxigenate ale As și Sb în starea de oxidare +V

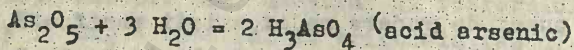
Arsenul și stibiul, în starea de oxidare maximă +V, formează combinații în care atomii lor se găsesc în stările de hibridizare sp^3 , sp^3d sau sp^3d^2 , ca în speciile : AsO_4^{3-} , EX_5 și respectiv SbF_5 , SbO_3^- , $[Sb(OH)_6]^-$ sau $\sqrt{EX_6}^-$.

Stabilitatea compuşilor binari descrește în seria $As(V) > Sb(V) > Bi(V)$. Astfel, la Bi, numai pentafluorura a fost obținută, în timp ce oxizii, E_2O_5 și sulfurile, E_2S_5 , sînt cunoscute atît la As(V) cît și la Bi(V) cu precizarea că în cazul Sb, combinațiile respective manifestă caracter puternic oxidant. Toate combinațiile binare cu E(V) manifestă proprietăți acide și generează anioni complecși de tipul $[EX_6]^-$, EO_4^{3-} și $[E(OH)_6]^-$.

Oxizii, E_2O_5 , cu caracter acid, se obțin prin metode speciale : oxidarea oxizilor inferior sau prin hidroliza halogenurilor :

$$2 As_2O_3 + 3 Br_2 = As_2O_5 + 2 AsBr_3 + 1/2 O_2$$

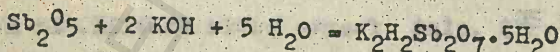
Pentaoxidul de arsen, As_2O_5 , este un solid alb ce apare sub formă de dimer, asemănător P_2O_5 : este solubil în apă, cu caracter de anhidridă :



La cald, este redus de cărbune la As :



Pentaoxidul de stibiu este practic insolubil în apă, totuși în - roșește hîrtia de turnesol. Se dizolvă într-o soluție concentrată de hidroxid de potasiu cu formare de antimoniât de potasiu :



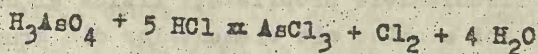
Cercetări efectuate în domeniul chimiei stibiului au arătat că acidul pirostibic nu este stabil ci mai curînd acidul hexa-hidroxo-stibic, care formează săruri de tipul : $K[Sb(OH)_6]$.

Pentaoxidul de stibiu este un oxidant mai energic decît cel de As(V). Este utilizat drept catalizator.

Oxo-acizii cu As(V) și Sb(V) corespund speciilor H_3AsO_4 - acid arsenic, triprotic, dar mai slab decît acidul fosforic și $H[Sb(OH)_6]^-$ acidul stibic sau hexa-hidroxo-stibic. Imposibilitatea formării speciei H_3SbO_4 se datorează capacității reduse a Sb de a forma legături π_{pd} , în comparație cu As.

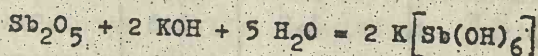
Acidul arsenic se obține prin oxidarea As sau a As_2O_3 cu oxidanți adecvați. Se aseamănă cu acidul artofosforic, fiind însă

mai slab. Sărurile sale, arseniții, sînt izomorfi cu 1 și 2. În schimb, acidul arsenic este mai puțin stabil decît acidul fosforic; el este redus mai ușor de către reducătorii chimici:

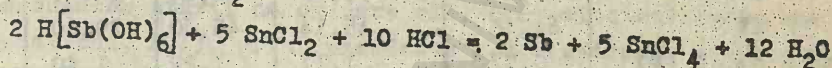


De la acidul arsenic derivă și alte tipuri de săruri ca de exemplu: piroarsenați- $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$, sau metaarsenați, MAsO_3 , dar care prin hidroliză trec în arsenaiți.

Acidul stibic, cunoscut sub formă de $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$, se obține ca săruri metalice, prin dizolvarea Sb_2O_5 în soluții concentrate de hidroxizi alcalini:



Anionul prezintă geometrie octaedrică (sp^3d^2), cu 6 legături $\text{Sb} - \text{OH}$, de tip σ . Acidul liber, este monoprotic, slab, cu caracter puternic oxidant; este redus ușor de către hidracizii halogenilor sau de SnCl_2 :



În compoziția sărurilor acestui acid, se pare că este exclusă posibilitatea existenței anionilor SbO_4^{3-} , SbO_3^- , sau $\text{Sb}_2\text{O}_7^{4-}$, analogi fosforului și arsenului.

O serie de săruri ale acidului stibic, cum este cea de sodiu, greu solubile în apă, sînt utilizate în chimia analitică.

10. Nemetale din grupa a IV-A. Carbonul și siliciul

Din grupa a IV-A a sistemului periodic fac parte elementele: carbon (C), siliciu (Si), germaniu (Ge), staniu (Sn) și plumb (Pb). Carbonul este nemetal tipic, siliciul și germaniul sînt semimetale iar staniul și plumbul sînt metale. Din acest punct de vedere, grupa a IV este cea mai eterogenă dintre toate grupele clasificării periodice a elementelor.

Carbonul constituie elementul de bază al organismelor animale și vegetale iar siliciul este elementul de bază pentru regnul mineral. În scoarța terestră, însă, cel mai răspîndit este siliciul și nu carbonul - care este cel cu importanța cea mai mare.

Importanța siliciului a crescut enorm de mult după descoperirea proprietăților sale semiconductoare în 1939 (Wilson). De atunci încoace, siliciul ca atare cîștigă și o serie de sisteme ce includ acest element, constituie obiectul de studiu atât al fizicienilor cît și al chimiștilor.

Principalele proprietăți fizice și caracteristici atomice ale elementelor din grupa a IV-A sînt prezentate în tabelul 10.1.

Tabelul 10.1. Principalele proprietăți fizice și caracteristici atomice ale elementelor din grupa a IV-A

Element Proprietate	C	Si	Ge	Sn	Pb
Număr atomic	6	14	32	50	82
Configurație elec- tronică	/He/ $2s^2 2p^2$	/Ne/ $3s^2 3p^2$	/Ar/ $3d^{10} 4s^2 4p^2$	/Kr/ $4d^{10} 5s^2 5p^2$	/Xe/ $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$
Electronegativi- tate	2,5	1,9	1,8	1,72	1,55
Potențial de ionizare (eV) :					
I	11,26	8,15	7,81	7,33	7,42
II	24,38	16,34	15,86	14,63	15,03
III	47,86	33,46	34,07	30,60	32,00
IV	64,48	45,14	45,50	39,60	42,30
Raza atomică (Å)	0,77	1,17	1,22	1,40	1,54
Raza ionică, M^{2+} (Å)	-	-	-	0,90	1,21
M^{4+} (Å)	-	-	0,53	0,71	0,76
Potențial de elec- trod(normal, V) M^{2+}/M	-	-	+0,50	-0,136	-0,126
Deansitate	3,51(G_d);	2,2(G_{gr});	5,35	5,77	11,34
P.t.(°C)	3845	1413	959	232	327
P.f.(°C)	subl.	2630	2700	2360	1755
Duritate (Mohs)	10(G_d);	7	6,3	1,5-1,8	1,5
Energia de legătu- ră E-E (kJ.mol ⁻¹)	356	210-250	200	-	-
Stări de oxidare	-IV, 0, +II, +IV	-IV, 0, +IV	-IV, +II, +IV	+II, +IV	+II, +IV

Se constată că pe măsură ce crește numărul atomic Z cresc și alți parametri ca raza atomică, raza ionică, dar scad valorile temperaturii de topire, de fierbere, potențialul de ionizare a primului electron, duritatea atc. Contrastul dintre primul element, C, și ultimul element din grupă, Pb, este mult mai net decît în alte grupe. Pe măsură ce scade electronegativitatea, crește și caracterul metalic al elementelor.

Atomii elementelor posedă 4 electroni pe stratul de valență dispuși astfel : doi pe orbitalul s și doi pe orbitalii p- cîte

unul pe fiecare din cei doi orbitali np cu spin necompensat. Deoarece energia orbitalilor np este mai mare decât a celor din ns , primii se implică mai ușor la formarea legăturilor chimice. Angajarea electronilor din np poate avea loc independent de cei din ns astfel că elementele respective pot realiza și două covalențe, sau două electrovalențe. În schimb, electronii din orbitalul ns se implică cu atât mai greu în stabilirea de legături chimice cu cât numărul atomic al elementului este mai mare. Aceasta, pentru că acești electroni tind să se transforme într-o pereche inertă ca efect al penetrației tot mai puternice a orbitalului s . În acest fel, stabilitatea stării de oxidare maxime, $+IV$, scade odată cu creșterea lui Z ; dacă la C , Si , Ge inclusiv Sn , compuşii cei mai stabili corespund stării de oxidare maxime, în cazul Pb -ului, acești corespund $Pb(+II)$. Rezultă că stabilitatea stării de oxidare $+II$ crește cu creșterea numărului atomic Z ; combinațiile cu C , Si , Ge și Sn la starea de oxidare $+II$ prezintă caracter reductiv în timp ce $Pb(+II)$ este stabil.

Tendința atomilor de a forma ioni simpli cu valența patru (corespunzător stării de oxidare $+IV$, deci electrovalențe, sub formă de cationi, M^{4+}), prin pierderea a 4 electroni, crește în grupă de la C la Pb ; numai Sn și Pb pot forma astfel de cationi, M^{4+} care există numai în stare solidă. Un ion C^{4+} ar avea un volum foarte redus și deci o acțiune polarizantă foarte mare care ar deforma puternic anionii din jurul său cu apariția unor legături covalente. În consecință, carbonul se remarcă prin tendința sa crescută de a forma compuşii covalenți, - tendință care scade odată cu creșterea numărului atomic Z . Având în vedere faptul că și cationii M^{4+} , în cazul Ge , Sn și Pb , prezintă proprietăți de polarizare, este de așteptat ca ioni pozitivi cei mai stabili să corespundă speciilor divalente, M^{2+} . În adevăr, aceștia din urmă caracterizează speciile chimice ionice ale Sn și Pb .

Atomii de carbon, ca și alți atomi situați în vecinătatea sa, în sistemul periodic (B, Si, N, S), manifestă o tendință accentuată de a se lega între ei pentru a da naștere unor catene cu lanțuri variate. Stabilitatea acestor catene, determinată de entalpia mare de legătură $C-C$, explică și marea varietate a compuşilor carbonului de tipul hidrocarburilor. Pe de altă parte, carbonul este singurul element din grupa a $IV-A$ care poate forma legături duble prin intermediul orbitalilor p , proprietate prin care chimia carbonului se deosebește de chimia siliciului. La acesta din urmă, volumul atomic mult mai mare face imposibilă suprapunerea orbitali-

lor p pentru a forma legături duble. Mici orbitalii d nu sînt susceptibili pentru a se suprapune cu orbitali adecvați de la atomii parteneri în vederea formării legăturilor π p_d. Așa dar, elementele Si, Ge, Sn, Pb nu formează decît legături covalente simple de tip $\sqrt{}$, la care pot fi implicați și orbitalii d prin intermediul hibrizilor sp^3d sau sp^3d^2 . Cu alte cuvinte, la aceste elemente, numărul de legături covalente este mai mare decît 4 (ca la C) și poate atinge cifra 5, șase sau chiar mai mare (o- în cazul staniului și pumbului). Cît privește tendința lor la concatenare, aceasta este mai redusă decît la carbon; la siliciu, se cunosc compuși saturați din seria $Si_n H_{2n+2}$ cu $n=1-6$, iar la germaniu, cu $n=1-4(5)$. Stabilitatea catenelor ce conțin legături E-E scade odată cu scăderea entalpiei de legătură ΔH_{E-E} : 83 Kcal/mol; pentru C-C, 42 Kcal/mol pentru Si-Si, 40 Kcal/mol pentru Ge-Ge și 37 Kcal/mol pentru Sn-Sn. Staniul formează o serie de polimeri de tipul $(R_2Sn)_n$, care implică legături Sn-Sn, dar structura lor este puțin studiată.

Este destul de probabil ca într-o serie de combinații ale siliciului cu azotul și oxigenul, atomul de siliciu să formeze legături $d_{\sigma} - d_{\sigma}$, cu caracter de dublă legătură, care se regăsește într-o serie de proprietăți ale acestor compuși.

Chimia cuantică demonstrează că orbitalii de legătură ai carbonului nu sînt orbitali atomici puri, ci orbitali hibrizi. În acest sens, teoria hibridizării explică și stereochemia compuşilor carbonului. Astfel, s-a arătat că distanțele interatomice ale legăturilor localizate C-C sau C-element scad regulat odată cu scăderea numărului de orbitali hibridizați; tabelul 10.2

Tabelul 10.2. Corelația hibridizare -distanțe interatomice

Legătura E-E	Hibridizarea atomului de C	Distanțe (Å)	Legătura E-E	Hibridizarea atomului de C	Distanțe (Å)
C-C	$sp^3 - sp^3$	1,526	C-N	sp^3	1,47
C-C	$sp^3 - sp^2$	1,501	C-N	sp^2	1,36
C-C	$sp^3 - sp$	1,459	C-N	sp	1,35
C-C	$sp^2 - sp^2$	1,47-1,48	C-F	sp^3	1,384
C-O	$sp^2 - sp$	1,426-1,466	C-F	sp^2	1,347
C-C	$sp - sp$	1,378	C-F	sp	1,26-1,27

Tetracovalența carbonului se poate realiza, astfel, sub diferite forme, și anume:

- 4 covalențe σ , pe baza unor hibridi sp^3 (CH_4, C_nH_{n+2}, CX_4);
- 3 covalențe σ cind la atomul de carbon rămîne un electron neangajat; este cazul radicalilor nestabili ($\cdot C(C_6H_5)_3$);
- 3 covalențe σ , pe baza a trei orbitali hibridi sp^2 + o legătură π ; cazul sistemelor de legături $>C=C<$, $>C=N<$;
- 2 covalențe σ , pe baza a doi orbitali hibridi sp + două legături π ; cazul sistemelor de legături $-C \equiv C-$, $-C \equiv N-$; CO_2, CO .

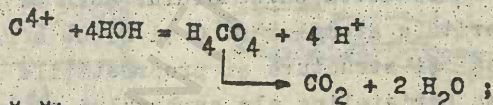
În molecula de CO , în care atomul de carbon se găsește formal în starea de oxidare +II, se realizează de fapt 3 covalențe dintre care una de tip σ (sp) și două de tip π (una din ele fiind dativă); atomului de carbon îi mai rămîne un dublet neparticipant. Chiar și în aceste condiții, molecula nu se bucură de o stabilitate deosebită, deși este izoelectronică cu N_2 - o specie destul de inertă.

Chimia siliciului este dominată de tendința sa de a forma legături σ , prin participarea unor hibridi sp^3 sau sp^3d^2 :

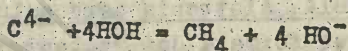
- 4 legături σ (sp^3) în SiH_{2n+2} , SiX_4 , SiO_2 , silicați;
- 6 legături σ (sp^3d^2) în $[SiX_6]^{2-}$, $[Si(OH)_6]^{2-}$ etc

Germaniul, staniul și plumbul formează legături cu caracter parțial covalent cu hibridi de tip sp^3 , sp^3d^2 etc, corespunzător unui număr de 4, 6 sau 8 covalențe (SnX_4^{2-} , SnX_6^{2-} , SnF_8^{4-}).

Cationii E^{4+} , care se formează cu probabilitate mai mare la plumb, stabili numai în stare solidă (PbO_2), au tendința de a trece, în soluție apoasă, în combinații covalente:



În mod asemănător, anionii voluminoși, ce se pot forma, probabil, numai în cazul carbonului, în combinații cu elemente puternic electropozitive (Al_4C_3) - stabili numai în stare cristalizată, trec la fel, în soluție apoasă, în compuși covalenți:



În aprecierea stabilității compuşilor ionici, în afara considerațiilor de mai sus, se mai adaugă și cele privind echilibrul dintre energia de ionizare a proceselor $M = M^{2+} + 2e^-$ și $M^{2+} = M^{4+} + 2e^-$ și energia de rețea. În acest fel, deoarece procesul de ionizare cu formarea ionilor M^{4+} necesită o energie mare, energia de rețea nu o mai poate compensa și acest fapt duce la micșorarea stabilității compuşilor ionici tetravalenți pe măsură ce crește

numărul atomic Z al elementului.

Consecință a micșorării entalpiei de legătură E-H, stabilitatea hidrurilor de tip EH_4 scade de la C la Pb.

Reactivitatea combinațiilor acestor elemente depinde, de asemenea, de entalpiile de legătură implicate. Astfel, în seria combinațiilor de tip EX_4 , legătura Si-Cl este mai reactivă decât legătura Si-C deoarece prima este mai polară și siliciul este mai apt de a fi atacat de un agent nucleofil cum este ionul HO^- . Caracterul bazic al combinațiilor crește cu scăderea stării de oxidare a elementului și cu creșterea numărului său atomic. Combinațiile $C(OH)_4$ și $Si(OH)_4$ prezintă caracter acid iar combinațiile $E(OH)_2$, în cazul Ge, Sn și Pb, manifestă caracter bazic din ce în ce mai pronunțat ($Ge(OH)_2$ - amfoter, $Sn(OH)_2$ - bazic slab, $Pb(OH)_2$ - bazic). Pe de altă parte, combinațiile $E(OH)_4$ pentru E=Ge, Sn, Pb, manifestă caracterul comun de amfotizi - cu scăderea celui acid în seria $Ge > Sn > Pb$.

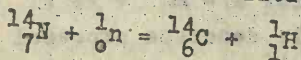
Oxo-acizii elementelor din grupa a IV-A, de tip $E(OH)_4$ sau H_2EO_3 prezintă caracter acid mult mai slab decât oxo-acizii elementelor din grupele a V-A, VI-A sau a VI-A. Cauza rezidă în scăderea sarcinii nucleare la atomii elementelor din grupa a IV-A și deci și a sarcinii efective a atomilor centrali care atrag din ce în ce mai slab electronii din legăturile cu atomii de oxigen. Această atracție mai slabă se regăsește în întărirea legăturii -O-H, deci în scăderea caracterului acid al compusului.

Capacitatea diferită a atomilor de C și Si de a forma legături covalente explică și structura și proprietățile diferite ale multiplexelor forme cristaline ale carbonului și, mult mai puțin numeroase, ale siliciului.

10.1 Carbonul și combinațiile lui

10.1.1. Stare naturală. Alotropia carbonului

Carbonul apare în natură sub forma a doi izotopi stabili: ^{12}C (98,892 %) și ^{13}C (1,108 %); cantități mici de izotop β -radioactiv ^{14}C se pot forma în atmosfera pământului datorită acțiunii radiațiilor cosmice care favorizează reacția nucleară:



Pe această bază, vârsta resturilor vegetale se poate determina din conținutul lor în ^{14}C . De asemenea, s-au mai obținut izotopii radioactivi cu numerele de masă variind între 10 și 16.

În natură, carbonul se găsește atât sub formă liberă cât și

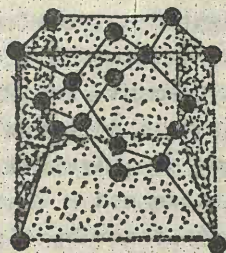
combinată. În scoarța terestră se găsesc 0,14 % atomi de carbon (0,2 % în greutate), sub formă elementară, de grafit și de diamant (diamantul - în cantități foarte mici) și de cărbuni de pământ și sub formă de combinații - componente ale gazelor naturale, petrolului sau zăcămintele de carbonați metalici (CaCO_3 - calcar ; FeCO_3 - siderit, CaCO_3 - MgCO_3 - dolomit etc). Carbonul este constituenul principal al materiei organice animale sau vegetale.

Carbonul prezintă fenomenul de alotropie cristalină. El poate exista atât în stări cristalizate - diamant și grafit, cât și sub formă amorfă - cărbunii de pământ (turbă, lignit, cărbune brun, antracit), mangal, coacș, negru de fum, cărbune activ etc.

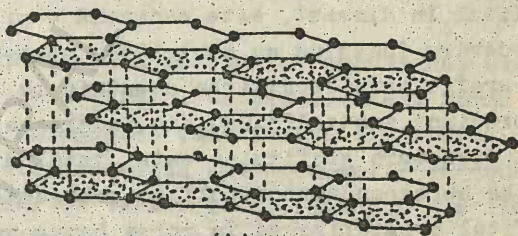
În mod normal, pe baza tipurilor de hibridizare ale carbonului, acesta apare sub 3 modificări, și anume : diamant, grafit și carbin.

Formele alotrope ale carbonului. Structură și proprietăți

Cele trei forme alotrope prezintă structuri de polimeri anorganici. Structura cristalină a diamantului este constituită dintr-o rețea cubică (fig 10.1.a) în care fiecare atom de carbon hibridizat sp^3 este înconjurat de alți patru atomi după o simetrie tetraedrică. Unghiul de valență este $109^\circ 28'$, iar lungimea



(a)



(b)

Fig.10.1.a .Rețeaua
diamantului

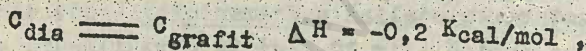
Fig.10.1.b .Rețeaua grafitului

legăturii $d_{\text{C-C}} = 1,54 \text{ \AA}$. Între atomii de carbon se stabilesc legături covalente, puternice, de tip $\sqrt{}$. Această structură explică duritatea mare a diamantului (10- scala Mohs), punctele de topire (3500°C) și de fierbere (4830°C) foarte ridicate, insolubilitate în majoritatea solvenților, Cristalele de diamant sînt incolore, transparente, strălucitoare și puternic refringente. Diamantul pur este ,practic, incolor; există și diamante slab galbene, și mai rar, colorate în roșu, albastru, verde etc. Diamantul pre-

sintă o valoare foarte mare a indicelui de refracție atât pentru lumina roșie (2,407) cât și pentru cea violetă (2,465) și, pe această bază, dă naștere jocului de culori ale pietrelor prețioase. Diamantele capătă o valoare mai mare prin glefuire cu pulbere de diamant când se formează noi fațete. Astfel se obțin briliantele a. căror calitate se exprimă prin carate (un carat corespunde la 0,205 grame). Există și diamante negre, policristaline (carbonado) care nu sînt socotite pietre prețioase și se utilizează la perforarea rocilor.

Diamantul este izolator deoarece, în structura sa de bandă, conține o bandă interioară complet ocupată cu electroni separată de banda de conducție printr-o zonă interzisă foarte largă (≈ 7 eV). Este diamagnetic avînd susceptibilitatea specifică de $\chi_s = -0,495 \cdot 10^{-6}$.

Prin încălzirea diamantului la 1900°C , în absența aerului, se obține grafit, forma alotropă stabilă. Transformarea :



este monotropă. Diamantul este deci varietatea mai puțin stabilă; el se stabilizează la o presiune de peste 120.000 atm și la temperatură ridicată, în acord cu densitatea mare și structura mai compactă decît a grafitului. În consecință, pentru a transforma grafitul în diamant, este necesară o presiune extraordinar de mare. În adevăr, începînd cu anul 1955, se fabrică diamant artificial din grafit prin încălzirea acestuia la temperaturi de circa 3000°K și presiuni peste 125.000 atm, în prezența unor catalizatori.

Structura grafitului este total diferită de cea a diamantului. Ea corespunde unui polimer anorganic, homocatenar spațial. Grafitul cristalizează în rețea hexagonală, stratificată, în care atomii de carbon, hibridizați sp^2 sînt dispuși în planuri paralele (fig. 10.1.b) astfel încît fiecare atom de carbon este legat covalent prin legături C-C cu caracter de $1/3$ legătură dublă, de alți trei atomi identici. Starea de hibridizare sp^2 este stabilizată prin legăturile π delocalizate formate prin suprapunerea celui de al 4-lea orbital nehibridizat p de la cei 6 atomi din inel. Spre deosebire de benzen, care este un izolator, în grafit delocalizarea se transmite întregului ansamblu structural, astfel că el prezintă conductivitate electrică, culoare închisă (gri) și aspect metalic, lucios. Planele paralele sînt deplasate în așa fel încît fiecare atom dintr-un plan se găsește în centrul hexagonului din planul următor; distanțele $d_{\text{C-C}}$ sînt de $1,415 \text{ \AA}$ și o

respund unei valori intermediare între cea pentru legătura C-C simplă și C=C dublă. Între straturile bidimensionale infinite se stabilesc interacțiuni de tipul forțelor van der Waals: distanța dintre două asemenea straturi este relativ mare, de cea 3,7 3,35 Å. Datorită acestei structuri, grafitul are proprietatea de a oliva ușor. Caracteristicile structurale ale rețelei grafitice explică proprietățile acestei forme alotrope a carbonului: densitatea relativ mică ($2,262 \text{ g/cm}^3$), coeficientul de frecare mic (proprietăți de lubrifiant), bun conducător de căldură și electricitate, aspect unsuros etc. Formează cristale anizotrope deoarece rezistivitatea electrică ca și alte proprietăți depind de direcția cristalografică. Rezistivitatea electrică este mare pe direcția paralelă cu axa cristalografică...

Punctul de topire al grafitului nu se poate măsura exact deoarece el sublimază la temperatura de circa 3500°C , înainte de a se topi. Grafitul se utilizează pentru confecționarea electrozilor din cuptoarele electrice cu arc, cuve electrolitice, aparatură spectrală etc. Grafitul este un bun lubrifiant (în industrie, materie primă pentru mine de scris etc). În reactoarele nucleare, servește ca moderator de neutroni, reflector, bare de control iar în laborator - ca material pentru confecționarea unor nacele, creuzete, capsule.

Cea de a treia formă alotropă a carbonului corespunde atomului hibridizat sp și se numește carbin. Se prezintă sub forma unei pulberi negre cu rețea hexagonală constituită din lanțuri rectilinii în care fiecare atom formează două legături σ și două legături π . Este un semiconductor ($\Delta E = 1 \text{ eV}$), fiind sintetizat destul de recent și în curs de caracterizare completă.

În cadrul seriei diamant-grafit-carbin distanța d_{C-C} se micșorează în acord cu schimbarea caracterului legăturii formate; ele au valorile 1,545; 1,415 și respectiv 1,284 Å; fig.10.2.

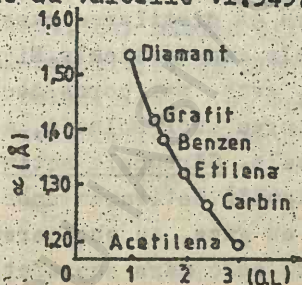


Fig.10.2. Efectul multiplu al distanței C-C

Distanța dintre straturile hexagonale din carbină este de 1,95 Å.

Căldura de combustie a grafitului este mult mai mare decât în cazul diamantului, fapt ce probează că grafitul este forma mai stabilă. Și forma de carbină poate fi convertită în grafit prin încălzire la 2300°C . Forme cristaline de tipul grafitului sau carbinei, nu se cunosc la siliciu.

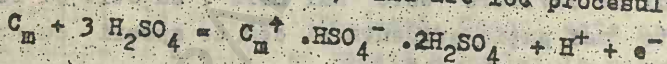
Formele antracite de carbon sînt evidențiate prin cărbunii naturali și artificiali. Cărbunii naturali provin din fosilizarea vegetalelor. Turba, un cărbune inferior, este primul stadiu al fosilizării - are o putere calorică mică. Lignitul constituie un produs al unui proces mai avansat de degradare a celulozei lemnului. Conținînd azot, produșii săi de distilare uscată au reacție acidă. Huila este cel mai important combustibil. Prin distilare uscată dă produși cu reacție alcalină (amoniac). Antracitul este cărbunele natural cel mai bogat în carbon - cu puterea calorică cea mai mare. Are culoarea neagră și este sărac în substanțe volatile. În antracit există grafit liber și mai ales compuși aromatici cu nucleee hexagonale condensate.

Pe cale sintetică, se obțin foarte numeroase varietăți de cărbuni artificiali. Astfel, cărbunele negru se obține prin arderea incompletă a metanului în cuptoare, la $1300-1450^{\circ}\text{C}$. Negrul de fum, se obține prin descompunerea termică în fază gazoasă sau prin arderea cu cantități insuficiente de aer, a unor substanțe organice volatile (gudroane, naftalina, acetilena, metanul). El servește la fabricarea cernelii de tipar, a vopselelor, la vulcanizarea cauciucului (ingredient, 30 %). Cărbunele de lemn sau menșalul, se obține prin descompunerea termică a lemnului în absența aerului, la temperatură joasă. Cocsul este produsul solid care rămîne la distilarea uscată a hulei în retorte, în absența aerului. Are puterea calorică de cca $700-800 \text{ Kcal/Kg}$ și este utilizat în metalurgie (combustibil și reducător) la obținerea fierului. Cărbunele de retortă se obține prin descompunerea termică a hidrocarburilor aromatice din gudroane pe suprafața puternic încălzită (1500°C) a retortelor în care se distilă cărbunii la fabricarea gazului de iluminat. Este mai dur decît grafitul, conductor și ca atare este utilizat ca electrod de arc. Cărbunele de oase rezultă prin încălzirea și distilarea oaselor degresate în baterii de retorte orizontale sau verticale. Ei conțin mari cantități de fosfat tricalcic, este mai poros decît cel de lemn și se utilizează la purificarea unor soluții, a siropului de zahăr și a uleiurilor vegetale. Cărbunele activ se obține prin diferite procedee, care constau în activarea unor materiale (resturi vegetale) cu ZnCl_2 sau cu gaze, cu obținerea unor forme de cărbune foarte fin divizat, cu o mare suprafață specifică. Chiar și cărbunele de oase și cel negru (animal) prezintă caracteristici ale cărbunelui activ. Se utilizează la sepa-

piturilor de metale alcaline, ca de exemplu Cs, Rb sau K se formează compusi de incluziune sau compusi grafitici în care rețelele hexagonale de C_{200} acționează drept anion. Reacția are loc la cea 400°C și se obțin compusi de tip C_mK , cu $m=8-60$. Astfel, se obține un compus de culoare roșie închisă de compoziție C_8K , cu distanța dintre două planuri de carbon de 7,8 Å foarte reactiv și altul negru-albastru cu compoziția $C_{16}K$. Creșterea conductivității la acești compusi grafitici se explică prin formarea de legături metalice între atomii de K interstițiali și cei de C ai rețelei de bază. Primii trimit electroni în banda de conducție a planelor rețelei de grafit. În timp ce grafitul este diamagnetic, compusul C_8K prezintă un paramagnetism independent de temperatură mai puternic decât K metalic.

Oxidul de grafit se obține prin oxidarea grafitului cu acid nitric fumant. Raportul O/C variază cu condițiile de lucru și tinde către valoarea 1:2. Distanța dintre planuri, în materialul bine uscat, este de 6-7 Å; prin absorbție de apă, alcool sau acetonă, aceasta crește la 19 Å. Este probabil că în acești compusi grafitici, să se formeze grupe tautomere $>C=O \longleftrightarrow >C-OH$, cu caracter slab acid ce pot fi ușor esterificate sau esterificate.

Bisulfatul de grafit se obține la electroliza acidului sulfuric concentrat cu anod de grafit, când are loc procesul:



în care m variază în funcție de cantitatea de curent trecută prin electrolit. Valoarea maximă a lui m este 24. Bisulfatul de grafit are culoarea albastră (închis-lucioasă) prin dizolvare în apă, se descompune cu regenerarea grafitului. În acest compus, straturile de atomi rămân plane; pentru $m=24$, distanța dintre planurile de carbon este de 1 Å ceea ce înseamnă că între toate planele sînt intercalate grupe $HSO_4^- . 2H_2SO_4$. Și în aceste cazuri, conductivitatea grafitului se păstrează.

Proprietăți chimice ale carbonului (grafitului) cu grad mare de divizare. Deși este dificil de a diviza grafitul la nivel atomic, se poate considera că cu oît divizarea este mai avansată cu atît și numărul atomilor ce formează unitatea structurală este mai mic. În acest sens, se pot discuta proprietățile carbonului ca specie chimică C.

Prin poziția sa în sistemul periodic și valoarea electronegativității, carbonul se comportă mai curînd ca reducător în reacțiile sale cu alte substanțe. Ca nemetal, funcția oxidantă este

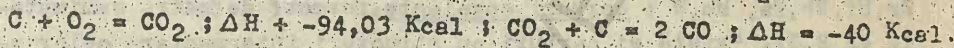
foarte redusă. Reacțiile acestea se pot face, în general, la temperaturi ridicate. Astfel, carbonul se combină cu hidrogenul în arc electric, cu formarea acetilenei :



Carbonul sub formă de cocs, huilă, lignit, poate fi hidrogenat, în prezența unor catalizatori, la $t=400^\circ C$, $p=250 \text{ atm}$ fiind se obțin benzine sintetice, uleiuri medii și uleiuri grele.

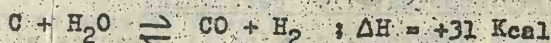
Flourul reacționează cu carbonul la temperatura obișnuită cu incandescență și formează CF_4 ; clorul și ceilalți halogeni reacționează numai la temperatura arcului electric. Cu sulful, carbonul formează disulfura de carbon, CS_2 , iar cu azotul (arc electric) dă mici cantități de dician, $(CN)_2$. Cu siliciul, reacția are loc la $2000^\circ C$ și rezultă carbura de siliciu, CSi , un compus covalent, cu proprietăți refractare (carborund).

Carbonul arde în oxigen sau aer formând CO și CO_2 :

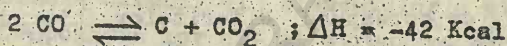


Reducerea CO_2 de către C are loc la temperaturi ridicate.

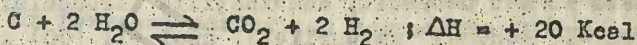
Reducerea apei de către C , în diferite condiții, prezintă o importanță practică deosebită. Prin trecerea apei (vapori) peste cocs la $1000^\circ C$ se obține gazul de apă :



Dacă temperatura sistemului scade, are loc disocierea CO :

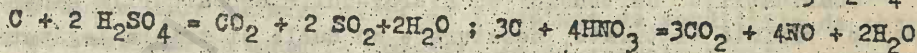


În consecință, rezultă echilibrul :

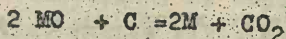


În acest scop, pentru a compensa scăderea temperaturii, se cuplează reacția de mai sus cu cea de ardere a carbonului în aer care este puternic exotermă. Amestecul final este utilizat fie drept combustibil fie la obținerea gazelor de sinteză (NH_3 , CH_3OH etc).

Carbonul reduce o serie de substanțe oxidante ca HNO_3 , H_2SO_4 :

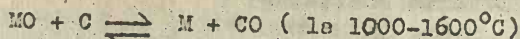


Reducerea unor oxizi metalici cu ajutorul carbonului este utilizată în practica industrială pentru obținerea metalelor prin reducere chimică. Astfel, cuprul, plumbul și metalele nobile se reduc, din oxizii lor, cantitativ, cu formare de CO_2 :



Oxizii unor metale mai active, ca de exemplu ZnO , MnO se reduc

la temperaturi mai ridicate, cu formare de CO :



Oxizii metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase nu pot fi reduși cu C iar cei de Al, Mg formează carburi.

Carbonul reacționează cu varul nestins (CaO) la $2500^{\circ}C$, cu formarea carbidului :



Carbonul reacționează cu majoritatea metalelor cu formare de carburi, care rezultă și prin reducerea oxizilor metalici cu C. Carburile sînt de diferite tipuri : carburi saline, ce conțin anionii C^{4-} , C_2^{2-} și C_3^{4-} alături de cationi metalici, formate de metalele puternic electropozitive inclusiv lantanidele; carburi interstițiale (refractare) formate de metale tranzitionale ca Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W ; carburi covalente formate de către semimetale ca B, Si. Există și carburi cu structuri intermediare celor saline și interstițiale ; este cazul carburii de fer, Fe_3C , cementita care reacționează cu apa deși atomii de carbon se găsesc în rețea ca unități izolate.

10.1.3. Combinațiile carbonului

Carbonul formează numeroase combinații organice și anorganice, în care , atomul de carbon se află în stările de oxidare -IV, ... +I, +II, +III și +IV, ce corespund diferitelor, hibridizări (sp^3, sp^2, sp). În afara compuşilor organici, în chimia anorganică interesează în mod deosebit, combinațiile carbonului în starea de oxidare +IV (CH_4 și carburile), apoi +II (CO) și cele mai numeroase, cu C(+IV) sub forma compuşilor cu halogenii și cu oxigenul (CO_2 , H_2CO_3 și sărurile acestuia).

10.1.3.1. Combinații cu C(-IV) și compusi cu legături metalice

Combinațiile carbonului cu hidrogenul, hidrocarburile, sînt foarte variate (saturate, nesaturate cu duble și triple legături) și sînt studiate în cadrul chimiei organice. Reprezentantul lor cel mai simplu este metanul, CH_4 , cu configurația moleculară tetraedrică, cu $d_{C-H} = 1,093 \text{ \AA}$ și momentul dipolar $\mu = 0$. Deoarece este o moleculă cu coordinația saturată, din punct de vedere acidobazic, este indiferent. Prin arderea metanului în aer, cu formare de CO_2 și apă, are loc oxidarea C(-IV) la C(+IV).

Carburile Al_4C_3 și Be_2C pot fi considerate ca derivînd de

la metan. Ele se prezintă sub forma unor solide cristaline cu temperaturi înalte de topire (2800°C și respectiv 2150°C) ușor descompuse de către apă :



Acetilurile de tipul M_2C_2 , $\text{M}^{\text{II}}\text{C}_2$ și $\text{M}^{\text{III}}_2(\text{C}_2)_3$ sînt caracteristice metalelor din blocul s, ... unora din blocul d și aluminului. Ele cristalizează în rețeaua BaO_2 . Acetilurile se obțin prin mai multe metode, ca de exemplu :

- reacții de schimb, în soluție apoasă ;



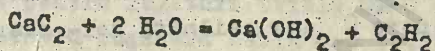
- reacția directă dintre metale și C_2H_2 la încălzire :



- reacția dintre carbon și oxizi metalici la temperaturi ridicate :

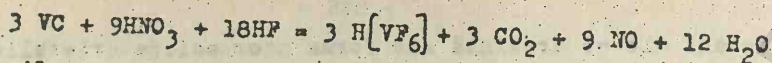


Acetilurile sînt descompuse de către apă mai greu sau mai ușor :



Acetilurile metalelor din blocul s- grupa a I-A sînt explozive, iar cele ale metalelor d (I-B și II-B) sînt extrem de explozive cînd sînt în stare uscată. Acetilura de calciu, CaC_2 (carbhidul) este utilizat drept sursă de acetilenă.

Numeroase carburi ale elementelor d sînt compuse cu caracter metalic. Compoziția lor cît și structura depind de gradul în care orbitalii d ai metalului sînt ocupați cu electroni. Astfel, elemente ca Ti, V și Cr formează carburi cu compoziția MC (rețea cubică centrată pe fațe) și M_2C (rețea hexagonală). Alte metale ca Mn, Fe, Co și Ni, cu o saturare mai mică a substratului d, formează carburi de tip M_3C (rețea rombică). Caracterul metalic al acestora este evidențiat prin conductivitatea electrică înaltă, luciu metalic și ușurința cu care formează soluții solide cu unele metale. Compoziția unor carburi de Ti și V depinde de condițiile de obținere și variază în anumite domenii, ca de exemplu : $\text{TiC}_{0,6-1}$ și $\text{VC}_{0,58-1}$. Carburile metalice ale elementelor d se remarcă prin duritate mare, rezistență la încălzire și puncte de topire și de fierbere foarte ridicate. Astfel, carburile de tip MC (TiC , VC , NbC) și M_2C (Mo_2C , W_2C) se topesc la temperaturi de peste 2500°C și sînt foarte rezistente față de agenții corozivi. Ele pot fi atacate numai de amestecuri $\text{HF} + \text{HNO}_3$:



Carburile cu compoziția M_3C (Mn_3C , Fe_3C , Co_3C) au o stabilitate chimică și termică mult mai redusă; ele sînt descompuse de către acizi diluați cu eliberarea unui amestec de hidrocarburi.

10.1.3.2. Combinațiile carbonului în starea de oxidare +II

Principalul compus cu $\text{C}(+II)$ este monoxidul de carbon, CO . În afara acestuia, se mai cunosc și alții ca CS (nestabil), HCN , cianurile metalice etc.

10.1.3.2.1. Monoxidul de carbon

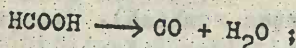
Carbonul formează cu oxigenul o serie întregă de oxizi și anume CO , CO_2 , C_3O_2 , C_5O_2 și C_{12}O_9 . În oxizii în care raportul dintre numărul de atomi de C și O este inferior unității, unul sau mai mulți atomi de C au starea de oxidare 0 iar ceilalți starea de oxidare + II. De exemplu, în oxidul C_3O_2 , cu structura:

$\text{O} = \text{C} = \text{C} = \text{C} = \text{O}$ (cu lungimi de legătură mai mici decît cele ce corespund legăturilor duble), atomul central de C are starea de oxidare 0 iar ceilalți doi starea de oxidare +II. Existența unui sistem de legături duble cumulate explică și marea lor reactivitate.

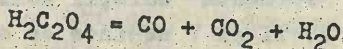
Stare naturală. Obținere, Monoxidul de carbon se găsește în cantități mici în unele gaze vulcanice și, în cantitate mai mare, în atmosfera oragelor unde rezultă prin arderea incompletă a combustibililor (cărbune, benzine etc). Din acest punct de vedere este un component de poluare a aerului.

În laborator, se poate obține printr-o mare varietate de metode:

-deshidratarea acidului formic în prezența acidului sulfuric concentrat, la $50-60^\circ\text{C}$;

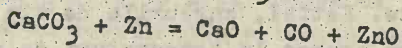


-deshidratarea acidului oxalic;



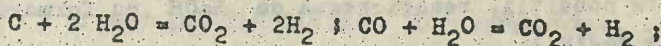
Monoxidul de carbon, care diluează conținutul în CO se separă prin absorbție cu o soluție apoasă de hidroxid de potasiu;

- prin descompunerea CaCO_3 în prezența Zn , la $700-800^\circ\text{C}$:



În industrie, se obține din cărbuni sau gaz metan prin conversie în amestecuri gazoase:

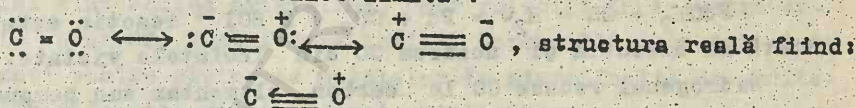
-din gaz de aer : $2C + O_2 = 2CO$; amestecul gazos conține H_2 , O_2 , CO și CO_2 ; amestecul gazos se mai numește și gaz de generator;
 -din gaz de apă : $C + H_2O \xrightarrow{1200^\circ C} CO + H_2$; $\Delta H = 31 \text{ Kcal/mol}$;
 la temperaturi mai mici de $1000^\circ C$, au loc reacțiile :



-din gaz de sinteză : $CH_4 + H_2O = CO + 3 H_2$; reacția are loc la $850^\circ C$, în prezența unor catalizatori pe bază de Ni ; gazul de sinteză are compoziția aproximativă : 40 % CO + 40 % H_2 + 20% CO_2

Proprietăți fizice. Structură moleculară .Oxidul de carbon se prezintă sub forma unui gaz incolor, fără miros și gust dar foarte toxic.Are p.t.-- $207^\circ C$ și p.f.-- $181,42^\circ C$.Este mai ușor decât aerul și foarte puțin solubil în apă.

Molecula de CO este izoelectronică cu cea a azotului N_2 și trebuie să prezinte aceeași geometrie liniară. În adevăr, studiile spectrale au demonstrat că ambii atomi din moleculă sînt hibridizați sp , iar distanța d_{CO} egală ou $1,127 \text{ \AA}$ este mai mare decît ce a pentru legătura triplă $C \equiv O$ ($1,103 \text{ \AA}$) dar mai mică decît cea pentru legătura dublă $C=O$ ($1,24 \text{ \AA}$). Aceste date pledează pentru o triplă legătură, în care cea de a doua legătură π este de tip donor-acceptor, astfel încît se poate explica și valoarea mică a momentului dipolar, $\mu = 0,1 \text{ D}$. Pe baza conceptului de rezonanță, se admite că structura reală se obține prin luarea în considerare a structurilor limită :



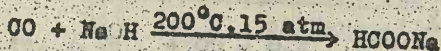
Molecula CO este diamagnetică în acord cu configurația orbitală a speciei chimice : $(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2px})^2 (\pi_{2py})^2 (\sigma_{2pz})^2$. În stare solidă, apare sub două modifi cații, cubică și hexagonală. Ca și în cazul moleculei de azot, energia de disociere a legăturii $C-O$ este relativ mare (1066 kJ/mol) astfel că în condiții normale, compusul este foarte puțin reactiv.

Proprietăți chimice .Oxidul de carbon este relativ inert, în condiții normale .Reactivitatea sa se manifestă, în general, la temperaturi ridicate și în prezența unor catalizatori. Proprietățile sale chimice se referă la următoarele aspecte :

- caracter reducător dominant ; caracterul oxidant se manifestă numai față de reducători puternici (H_2 , metale) și în condiții speciale de reacție ;

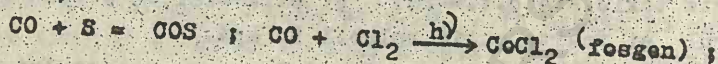
- proprietăți de bază Lewis (ligand) cu formarea unor combinații complexe de tipul carbonililor metalici.

Din punct de vedere acido-bazic, oxidul de carbon este neutru. În anumite condiții, reacționează cu NaOH, cu formarea formiatului de sodiu :

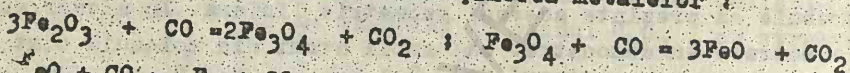


Față de oxigen, halogeni, sulf, oxizi metalici și alte substanțe cu caracter oxidant, CO manifestă proprietăți puternic reducătoare, ca de exemplu :

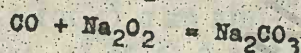
$\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 = \text{CO}_2$; reacția are loc la 700°C , cu flacără albastră ;



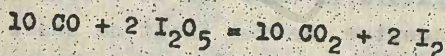
Reduce unii oxizi metalici, cu obținerea metalelor :



$\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$; peroxizii sînt reduși la oxizi :



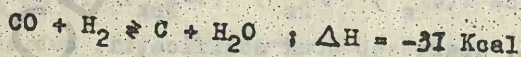
Monoxidul de carbon reduce și unii oxizi ai nemetalelor :



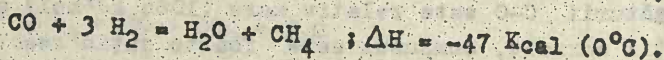
Sărurile metalelor nobile sînt reduse foarte ușor, în soluție apoasă, prin trecerea unui curent de CO :

$\text{PdCl}_2 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Pd} + \text{CO}_2 + 2 \text{HCl}$; reacția este utilizată la detecția și dozarea CO din incintele viciate.

Hidrogenul reduce CO la carbon elementar sau compuși de tipul hidrocarburilor saturate și nesaturate. În absența catalizatorilor, reducerea are loc la C :

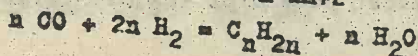
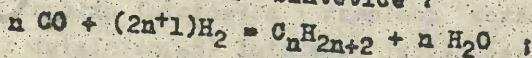


În prezența unor catalizatori ca nichel redus și la $230-250^\circ\text{C}$, se obține metan :



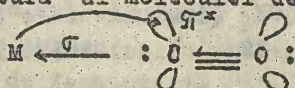
Sub acțiunea catalitică a ZnO, la 25 atm și 350°C , se obține alcool metilic :

$\text{CO} + 2 \text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$, iar catalizatorii pe bază de Co sau Fe favorizează obținerea unui amestec de hidrocarburi, inclusiv a benzinelor sintetice :



Molecula de CO acționează ca bază Lewis (ligand) și formează combinații complexe de tipul carbonililor metalici, cu metale din blocul d. Carbonilii metalici se obțin prin reacția dintre CO și metalul fin divizat la temperaturi de oca. $100-200^{\circ}\text{C}$. Stabilizarea acestor compuși se datorește nu atât legăturii

σ pe care o realizează CO prin perechea de electroni neparticipanți de la atomul de carbon cît, în mod deosebit, legăturii π retrodonoare care se realizează prin donarea unei perechi de electroni 3d (sau nd) de la atomul metalic către orbitalul π^* de antilegătură al moleculei de CO :



În acest fel, monoxidul de carbon acționează atât ca ligand σ -donor cît și ca ligand π -acceptor. Numărul moleculelor de CO coordonate la atomul central depinde de configurația electronică a atomului central. Astfel, se obțin carbonili de tipuri diferite, mononucleari, polinucleari, ca de exemplu : $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Cr}(\text{CO})_6$. Elementele tranzitionale cu un număr impar de electroni de valență, ca de exemplu Mn, Tc, Re (d^5), Co (d^7), Rh (d^9) etc., formează carbonili dinucleari de tipul clusterilor : $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ etc., în care cei doi atomi metalici sînt uniți prin legături realizate pe seama electronilor necuplați - cîte unul de la fiecare atom metalic. Cei mai mulți carbonili metalici sînt solide cristaline, ușor solubili în solvenți organici. Ca și CO, sînt foarte toxici. Carbonilii metalici sînt utilizați pentru obținerea metalelor în stare înaltă de puritate și în diferite sinteze drept catalizatori.

Proprietăți fiziologice. Utilizări ale CO

Monoxidul de carbon este un compus foarte toxic, cu acțiune asfexiantă. El blochează funcția de transportor a hemoglobinei cu care formează un compus de adiție foarte stabil, numit carboxi-hemoglobina :

$\text{CO} + \text{Hb} = \text{CO-Hb}$; fixarea CO este astfel ireversibilă în raport cu cea a oxigenului care este reversibilă. Doza letală a unui adult este de cca $6,25 \text{ mg CO / litru de aer inspirat}$. Cărbunele activ din masca contra gazelor nu adsorbe CO. Pentru aceasta, se utilizează un cartuș special obținut pe baza unui amestec de oxizi cu caracter oxidant : $50 \% \text{ MnO}_2$, $15 \% \text{ Co}_2\text{O}_3$, $30 \% \text{ CuO}$ și $5 \% \text{ Ag}_2\text{O}$ (hopcalit). Amestecul respectiv oxidează cantitativ CO la CO_2 .

Monoxidul de carbon este utilizat în primul rând drept combustibil și ca reductor în cuploarele metalurgice. Prin conversie cu vapori de apă, CO se transformă în C + hidrogen care este utilizat apoi în diferite sinteze (amoniac, alcool metilic etc). Se folosește la obținerea aldehydelor, cetonelor, acizilor carboxilici, fosgenului, formiaților și oxalaților,

10.1.3.3. Combinațiile carbonului în starea de oxidare +IV

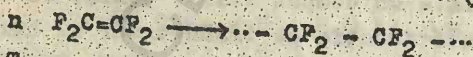
La starea de oxidare +IV, carbonul formează numeroase combinații cu halogenii, oxigenul etc. Dintre acestea se remarcă combinațiile halogenate, CX_4 (inclusiv cele cu halogeni diferiți), dioxidul de carbon, CO_2 , acidul carbonic, H_2CO_3 și sărurile acestuia.

10.1.3.3.1. Combinațiile carbonului cu halogenii

Carbonul formează seria întreagă de combinații tetracoordinate cu halogenii: CF_4 , CCl_4 , CBr_4 și CI_4 . În afara acestora, se mai cunosc și alți derivați halogenați de tipul celor miești (CX_2Y_2), nesaturați ($F_2C=CF_2$) etc.

Tetrafluorura, CF_4 , în stare gazoasă, este cel mai stabil derivat halogenat al carbonului și se obține prin electroliza unei topituri de KHF_2 și BeF_2 . Un derivat fluorurat de tipul CF_2Cl_2 (freon 12), utilizant la obținerea temperaturilor joase, se obține prin reacția derivaților clorurați ai hidrocarburiilor cu HF sau SbF_5 .

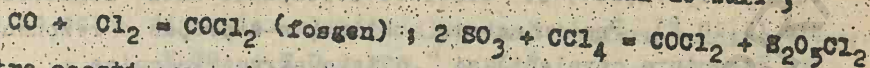
Prin piroliza difluor-clor-metanului se obține $F_2C=CF_2$: $2 CHF_2Cl \xrightarrow{t^\circ} C_2F_4 + 2 HCl$; compusul are proprietatea de a polimeriza cu formarea unor materiale plastice foarte rezistente la temperaturi înalte (teflon):



Tetraclorura de carbon, în stare lichidă, utilizată drept solvent, agent extingtor, agent clorurant, se obține prin acțiunea clorului asupra sulfurii de carbon în prezența unor catalizatori: $CS_2 + 3 Cl_2 = CCl_4 + S_2Cl_2$

Tetrabromura și tetraiodura de carbon, mult mai puțin stabile, se obțin sub forma unor substanțe solide prin bromurarea respectiv iodurarea CCl_4 . Acestea se descompun, relativ ușor, pe cale termică sau fotochimică.

Carbonul formează și o serie de oxihalogenuri care se obțin fie prin reacția directă dintre CO și halogen fie prin reacția dintre derivatul halogenat și trioxidul de sulf :

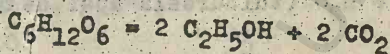


Dintre acești compuși se remarcă fosgenul, cu propriități lacrimogene utilizat în primul război mondial drept gaz de luptă. Astăzi, el este din ce în ce mai folosit în sinteza organică

10.1.3.3.2. Dioxidul de carbon

Dioxidul de carbon se găsește în aerul atmosferic în proporție de 0,03 % volume, în apele carbogazoase, în gazele vulcanice. Apare, de asemenea, în procesele de ardere a combustibililor și în cele de fermentație (alecoolică, fabricarea berei, fermentația butirică etc.).

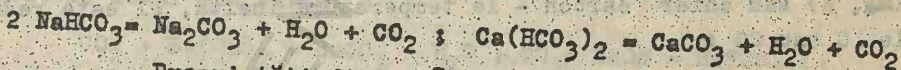
În industrie se obține fie prin arderea cocsului în aer la 1000°C : $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$, fie prin calcinarea calcarului la $900-1000^\circ\text{C}$: $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$; $\Delta H = + 42,7 \text{ Kcal}$. De asemenea, CO_2 se captează din gazele rezultate în procesele de fermentație, în special a celei alecoalice :



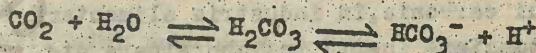
În laborator, CO_2 se obține, într-un aparat Kipp, prin acțiunea acizilor tari, diluați, asupra carbonatului de calciu (marmoră) :



Se mai formează prin încălzirea hidrogeno-carbonaților (carbonaților acizi) metalici :



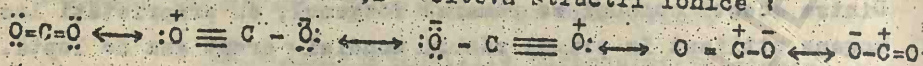
Proprietăți fizice. Structură moleculară. Dioxidul de carbon este un gaz incolor, mai greu decât aerul ($\rho = 1,529$), ușor solubil în apă. Prin dizolvare în apă, dioxidul de carbon reacționează parțial și formează acidul carbonic în echilibru cu moleculele de CO_2 dizolvate fizic :



Prezintă o valoare foarte mare a căldurii de vaporizare și de aceea el este utilizat ca amestec răcitor până la -110°C . În stare solidă (zăpadă carbonică) prezintă o rețea moleculară.

Molecula de CO_2 este izoelectronică cu cea de N_2O sau cu ionul azidă N_3^- , și deci trebuie să aibă aceeași geometrie liniară.

Experimental se constată că molecula este nepolară iar distanța d_{C-O} este de 1,16 Å, intermediară celei ce corespunde unei legături duble (1,24 Å) și celei ce corespunde unei legături triple (1,10 Å). Pentru aceste motive, s-a propus o rezonanță între structura covalentă și câteva structuri ionice :

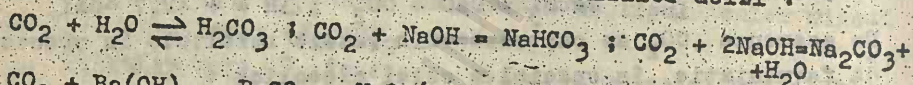


Molecula este diamagnetică iar structura sa se corelează cu o serie de proprietăți fizice și chimice.

Proprietăți chimice.

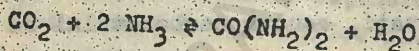
Dioxidul de carbon este suficient de stabil; se descompune numai prin încălzire la peste 1000°C : $CO_2 \rightleftharpoons CO + 1/2 O_2$. Nu se mai poate oxida, deci nu poate arde și nu întreține arderea sau viața. Pe această bază, el este utilizat drept agent extingtor (stingerea incendiilor - cu spumă).

Din punct de vedere acido-bazic are caracter de anhidridă și prezintă proprietățile generale ale oxizilor acizi :

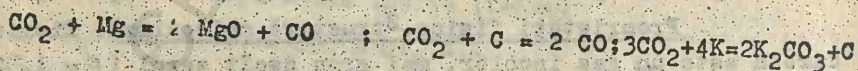


$CO_2 + Ba(OH)_2 = BaCO_3 + H_2O$ (tulbureala apei de bărită-utilizată la identificarea CO_2).

Cu amoniacul, la 150 atm și 160°C, formează ureea :



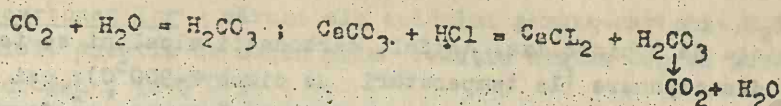
Deși în CO_2 , atomul de carbon are starea de oxidare maximă, +IV, compusul respectiv nu prezintă proprietăți oxidante. Totuși, în reacție cu reducătorii puternici, ca de exemplu, metale active (Mg, K) sau chiar carbon - la temperatură înaltă, el este redus la C sau CO :



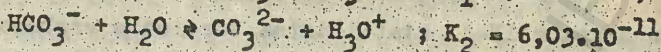
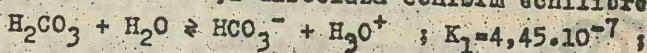
Dioxidul de carbon este eliberat în urma arderilor în organismul animal dar este apoi consumat de către plante în procesul asimilației clorofilice. Se utilizează la obținerea unor săruri ale acidului carbonic, în industria alimentară (băuturi carbogazoase, ca atmosferă inertă în laboratoare etc.

10.1.3.3. Acidul carbonic. Carbonați

Acidul carbonic, cunoscut numai în soluție apoasă, se obține prin dizolvarea CO_2 în apă, sau prin reacția dintre un carbonat metalic și un acid mai tare (HCl, H_2SO_4) :



Este un acid diprotic slab și disociază conform echilibrelor:

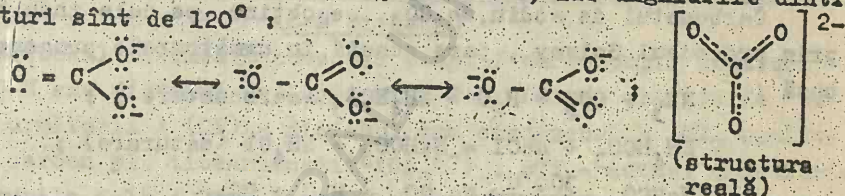


Acidul (meta)carbonic se formează la $\text{pH} \leq 8$ când CO_2 se transformă în ionul HCO_3^- : $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$; $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{HO}^- \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$.

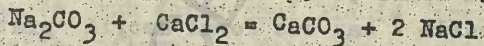
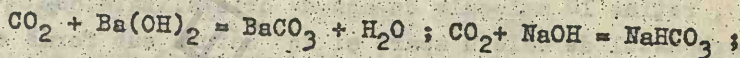
La $\text{pH} > 10$, au loc reacțiile : $\text{CO}_2 + \text{HO}^- \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-$ și



Sărurile acidului carbonic. Acidul carbonic formează două tipuri de săruri: acide (hidrogeno-carbonați) $\text{M}^{\text{I}}\text{HCO}_3$ sau $\text{M}^{\text{II}}(\text{HCO}_3)_2$ și neutre , $\text{M}_2^{\text{I}}\text{CO}_3$, $\text{M}^{\text{II}}\text{CO}_3$. Carbonații neutri conțin anionul CO_3^{2-} izoelectronic cu anionii NO_3^- , BO_3^{3-} și prezintă o structură plană cu atomul de carbon hibridizat sp^2 . Cele trei legături C-O din anion sînt egale între ele ($d=1,31 \text{ \AA}$) datorită rezonanței între structurile limită corespunzătoare, iar unghiurile dintre legături sînt de 120° :



Carbonații se obțin fie prin dizolvarea CO_2 în hidroxizi metalici fie prin reacții de dublu schimb. Astfel se obțin carbonați neutri, acizi sau bazei :



Carbonații de amoniu, alcalini și cei acizi ai majorității metalelor sînt solubili în apă. Carbonații neutri ai metalelor alcalino-pămîntoase și cei ai metalelor tranzitionale sînt greu solubili în apă.

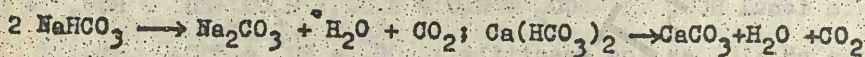
Carbonații sînt substanțe solide , albe sau colorate ; carbonații metalelor tranzitionale sînt, de regulă, colorați. În seria metalelor alcaline, cel de litiu este greu solubil iar carbonații acizi sînt mai greu solubili în apă decît cei neutri. Din contra, în seria metalelor alcalino-pămîntoase, bicarbonații sînt mai solubili decît carbonații neutri.

Carbonații se deosebesc prin comportare termică și prin

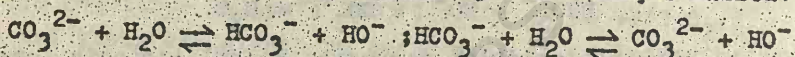
ușurința de a hidroliza. Astfel, carbonații alcalini se topesc fără descompunere (la temperaturi de circa 8-900°C); cei ai metalelor alcalino-pământoase se disociază termic conform echilibrului :



În grupa a II-A, stabilitatea termică a carbonaților neutri crește odată cu creșterea numărului atomic al metalului. Bicarbonații trec, prin încălzire, în carbonați neutri :



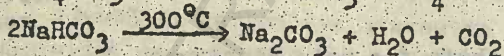
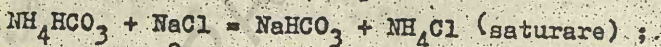
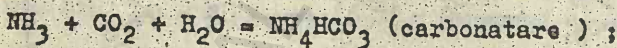
Carbonații solubili hidrolizează ușor cu reacție bazică:



În medii puternic acide, echilibrele de mai sus sînt deplasate spre stînga, cu formare de CO_2 ; de aceea, acizii mai tari deplasează acidul carbonic din sărurile sale.

Dintre carbonați, cei mai importanți sînt : Na_2CO_3 , $NaHCO_3$, $CaCO_3$, carbonați dubli ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$ - dolomit), carbonați baziici ($2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ - malachit) etc.

Carbonatul de sodiu, Na_2CO_3 , se obține, pe cale industrială prin procedeul Solvay, care constă în următoarele procese de bază :

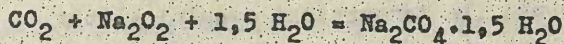


Din NH_4Cl se recuperează amoniacul care se reintroduce în circuitul de fabricație. Singurul deșeu este $CaCl_2$. În stare cristalizată, reține 10 molecule de apă de cristalizare, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$.

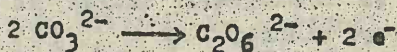
Carbonatul de calciu apare și în natură sub formă cristalizată (calcită și aragonită) sau sub formă amorfă (piatra de var); în stare semicristalină - marmora, se utilizează drept material de construcție iar sub formă de piatră de var - la obținerea varului stîng - component al materialelor de construcție. Carbonații acizi de Ca, Mg și Fe apar și în apele naturale imprimînd acestora duritatea temporară. Transformarea naturală a carbonaților neutri, greu solubili, în bicarbonați solubili stă la baza explicării fenomenelor carstice (stalagmite și stalactite - din peșteri).

Carbonații metalelor tranzitionale constituie o bază de materii prime în vederea elaborării metalelor și aliajelor.

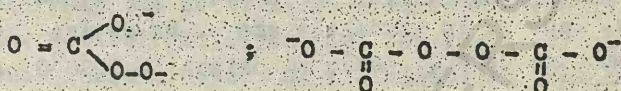
În afara carbonaților, se mai cunosc și săruri de tipul peroxo-carbonaților - săruri ale acidului peroxo-carbonic, H_2CO_4 , neizolat. Aceștia se obțin prin reacția dintre CO_2 și peroxid de hidrogen, la $0^\circ C$:



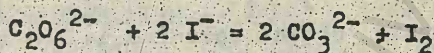
În mod asemănător, se obțin și peroxo-dicarbonați, $M_2C_2O_6$. Metoda cea mai eficientă constă în oxidarea anodică a unei soluții de carbonat, la $-10^\circ - 15^\circ C$:



Atât peroxo-carbonații cât și peroxo-dicarbonații manifestă proprietăți oxidante, datorită grupării peroxo din structura anionilor respectivi :



Astfel, ei pun în libertate iodul din KI :

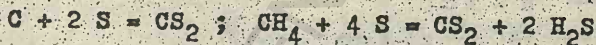


10.1.3.4. Combinații conținând legături C-S,

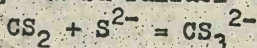
C-N și S-C-N

Carbonul formează numeroși compuși care conțin legături C-S, C-N sau sistemul de legături S-C-N. Dintre aceștia se remarcă următorii : $(CN)_2$ - dicianul sau cianogenul ; CS_2 - sulfura de carbon și tiocarbonații (CS_3^{2-}) ; HCN - acidul cianhidric și sărurile sale ; HSCN - acidul sulfocianhidric și sărurile lui.

Sulfura de carbon, CS_2 , se obține prin arderea C în sulf topit, la $1000^\circ C$, sau prin reacția dintre CH_4 și S, la $600^\circ C$:

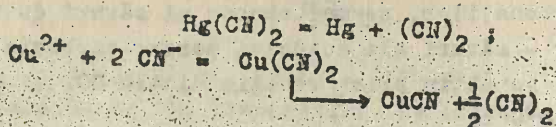


Se prezintă sub forma unui lichid incolor, cu miros pătrunzător, foarte inflamabil. Molecula sa este liniară, simetrică, asemănătoare dioxidului de carbon (izoelectronică). Are proprietatea de a reacționa cu sulfuri și formează tiosăruri :



Se utilizează drept solvent, ca insecticid, la prepararea mătasei artificiale prin procedeul viscozei etc. -

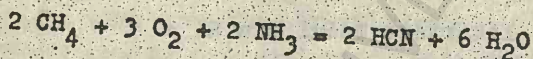
Dicianul, $(CN)_2$, este cel mai simplu compus cianic al carbonului. Se obține prin încălzirea cianurii de mercur sau la tratarea unei sări de Cu(II) cu ioni CN^- :



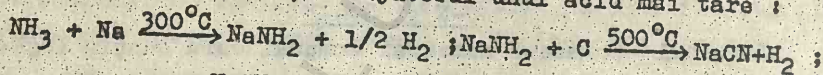
Sinteza din elemente, la temperatura arcului electric, produce dician cu randament mic. Dicianul are o structură liniară, cu atomii de C și N hibridizați sp : $\text{:N}\equiv\text{C} - \text{C}\equiv\text{N:}$. Este un gaz, puternic endoterm, deci nestabil și se comportă în diferite reacții întocmai ca și dihalogenii. Astfel, cu hidroxizii alcalini formează cianuri și cianați:

$(\text{CN})_2 + \text{KOH} = \text{KCN} + \text{HCNO}$; de aici și denumirea de pseudo-halogen. Polimerizează ușor și formează paracianul $(\text{CN})_x$.

Acidul cianhidric, HCN, se găsește în frunzele și florile de piersic, laur și în migdalele amare. Se obține prin trecerea unui amestec de NH_3 , metan și oxigen la 1000°C peste o pînză de Pt:



De asemenea, se mai poate obține plecînd de la amidură de sodiu prin reacția acesteia cu cărbune și deplasarea acidului din cianura de sodiu obținută, cu ajutorul unui acid mai tare:



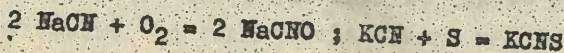
În condiții normale, este un lichid incolor, cu tendință mare de polimerizare $(\text{HCN})_4$. Molecula are structură liniară (C_{sp}); ionul CN^- este izoelectronic cu molecula de azot. Prezintă două forme tautomere:



(acid cianhidric) (acid izocianhidric)

Este solubil în apă în orice proporție și se comportă ca un acid monoprotic foarte slab ($K_a = 7 \cdot 10^{-10}$). Se mai numește și acid prusic sau hidrocianic.

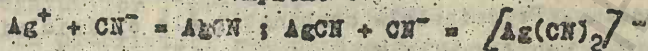
Sărurile acidului cianhidric se numesc cianuri. Cianurile metalelor alcaline și alcalino-pămîntease precum și cea de Hg(II) sînt solubile în apă; celelalte sînt greu solubile. Cianurile simple, ca și acidul liber, sînt foarte toxice. Fiînd derivați ce conțin C(+II) , cianurile prezintă caracter reducător. Astfel ele se oxidează în prezența oxigenului sau a sulfului la cianați și respectiv sulfocianuri:



Anionii HCO^- și HSC^- , ca și CN_2^{2-} , sînt, de asemenea izoelectroniciei și prezintă structură liniară :

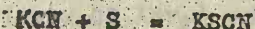


Cianurile greu solubile se dizolvă în exces de cianuri alcaline, cu formare de cianuri complexe :



Așa dar ionul cianură manifestă proprietăți de donori de electroni și formează serii întregi de combinații complexe. Dintre acestea se notează : $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ - acidul ferocianhidric cu sărurile corespunzătoare - ferocianuri ; $\text{H}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ - acidul fericianhidric cu sărurile corespunzătoare - feri-cianuri . Astfel de combinații complexe se utilizează în chimia analitică la identificarea unor cationi metalici, la separarea lor cît și în procesul de obținere a metalelor din minereuri (obținerea aurului și argintului prin procedeul cianurării).

Acidul tiocianic (rodanhidric), HSCN este foarte nestabil. Sărurile sale, tiocianuri (sulfocianuri) se obțin prin acțiunea sulfurii sau a unei polisulfuri asupra cianurilor metalice :



Formarea unor tiocianati greu solubili sau colorați este utilizată în chimia analitică. Astfel, argintul se dozează volumetric pe baza formării AgSCN greu solubil, iar fierul (III) se identifică pe baza formării compusului $\text{Fe}(\text{SCN})_3$, solubil în apă dar intens colorat în roșu - sînge. Si ionul SCN^- poate juca rol de ligand cu formare de combinații complexe, ca de exemplu : $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ etc.

10.2. Siliciul și combinațiile lui

Siliciul, omologul superior al carbonului din grupa a IV-a, se deosebește totuși prin aceea că în structură sa electronică periferică conține și orbitali d vacanți care se pot implica la formarea legăturilor chimice cu alți atomi. Numărul maxim de coordonare al siliciului în combinațiile sale este 6, realizat pe baza unor legături hibride $\sqrt{(\text{sp}^3\text{d}^2)}$, dar obișnuit, în majoritatea cazurilor, atomul de siliciu funcționează tetracovalent (sp^3). Spre deosebire de carbon, hibridizările sp^2 și sp sînt mai puțin comune și formează compusi nestabili. Stările sale de oxidare sînt -IV, 0, +II, +IV . Combinațiile cu Si(II) sînt foarte puțin stabile ; cele mai caracteristice și stabile sînt cele cu Si(IV).

10.2.1. Stare naturală. Obținere. Proprietăți fizice

Siliciul natural are trei izotopi stabili : ^{28}Si (92,27 %), ^{29}Si (4,68 %) și ^{30}Si (3,05 %). Ca răspândire, siliciul este al doilea element, după oxigen, în natură (28 % în litosferă). Spre deosebire, însă, de carbon, el apare numai sub formă de combinații. Principalele combinații ale siliciului sînt : silica, SiO_2 , sub diferite forme (cuarț pur sau cristal de stîncă sau impurificat cu oxizi ai altor elemente, diferit colorat-ametist, citrin, morion etc), silicați și alumino-silicați în diferite roci. Dintre aluminosilicați, cei mai importanți sînt : feldspatii- $\text{KAl}(\text{Si}_3\text{O}_8)$, ortoza, $\text{NaAl}(\text{Si}_3\text{O}_8)$, albit, micale (mica potasică - $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ - muscovit, mica fero-magneziană $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{HO}, \text{F})_2/\text{AlSi}_3\text{O}_{10}$ - biotit etc). În apele hidrotermale, siliciul se găsește sub formă de acid silicic coloidal. El se mai găsește în aproape toate vegetalele (graminee) și în unele organisme animale.

Obținere . Siliciul se obține, în principiu, prin reducerea dioxidului de siliciu cu reducători energici ca metale active, C etc. :

$\text{SiO}_2 + 2 \text{Mg} = \text{Si} + 2 \text{MgO}$; reacția are loc prin încălzire la roșu :

$3 \text{SiO}_2 + 4 \text{Al} = 3 \text{Si} + 2 \text{Al}_2\text{O}_3$; siliciul format se dizolvă în Al iar la răcire el se separă în stare cristalină iar Al este dizolvat în HCl ;

$\text{SiO}_2 + 2 \text{C} = \text{Si} + 2\text{CO}$; $\text{SiO}_2 + 3 \text{C} = \text{SiC} + 2 \text{CO}$; reducerea cu carbon, folosită în industrie, prezintă dezavantajul că prin ridicarea temperaturii pînă la 2000°C , apare posibilitatea formării carburii de siliciu care impurifică elementul. Într-o variantă industrială, reducerea SiO_2 cu C se face în prezența ferului obținîndu-se un aliaj, fero-siliciu, cu 40-50 % Si. Fero-siliciul servește la obținerea fontelor silicioase (12-17 % Si), din care se toarnă aparate rezistente la acizi folosite în industria chimică.

Siliciu foarte pur se obține prin reducerea tetraclorurii de siliciu (în stare lichidă) cu hidrogen sau cu vapori de Zn :

$\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2 \xrightarrow{800^\circ\text{C}} \text{Si} + 4 \text{HCl}$; $\text{SiCl}_4 + 2\text{Zn} = \text{Si} + 2\text{ZnCl}_2$
 Pentru scopuri electronice, siliciul se purifică prin topire zonală.

Proprietăți fizice. Corespunzător tipului de hibridizare caracteristic, forma cea mai stabilă (și unica în stare crista-

-lizată) este siliciu cristalizat, în rețeaua diamantului (sistemul cubic) în care distanțele Si-Si sînt egale cu 2,35 Å. O formă hexagonală, asemănătoare grafitului, este foarte nestabilă. Are duritatea 7 în scala lui Mohs, dar este foarte cassant. A și diamantul, această formă cristalizată are proprietăți refractare (t.t.=1428°C .t.f.=2600°C). Din cauza delocalizării parțiale a legăturilor, prezintă culoarea gri-închis cu aspect metalic. Are proprietăți semiconductoare; conductivitatea electrică a siliciului pur este mică, dar ea crește cu temperatura (semiconductor intrinsec) și cu conținutul în impurități (semiconductor extrinsec); lărgimea benzii interzise este de 1,12 eV. Nu se dizolvă în solvenții organici sau anorganici. Este diamagnetic.

10.2.2. Proprietăți chimice. La temperaturi joase, siliciul este puțin reactiv. Siliciul amorf este mult mai reactiv. Reactivitatea sa crește cu creșterea temperaturii cînd siliciul manifestă proprietăți puternic reducătoare. Astfel, el reacționează (la cald) cu majoritatea nemetalelor formînd combinații binare:

$$\text{Si} + 2\text{F}_2 = \text{SiF}_4 ; \text{ reacția are loc la rece cu incandescență} ;$$

$$\text{Si} + 2 \text{Cl}_2 (\text{Br}_2) = \text{SiCl}_4 (\text{SiBr}_4) ; \text{ reacția are loc la cca } 500^\circ\text{C} ;$$

$$\text{Si} + \text{O}_2 = \text{SiO}_2 \text{ (la } 600^\circ\text{C cu formare de } \alpha\text{-cuart)} ;$$

$$\text{Si} + 2\text{S} \xrightarrow{600^\circ\text{C}} \text{SiS}_2 ; 3\text{Si} + 2\text{N}_2 \xrightarrow{1000^\circ\text{C}} \text{Si}_3\text{N}_4 ;$$

$$\text{Si} + \text{C} \xrightarrow{2000^\circ\text{C}} \text{SiC (carborund)}$$

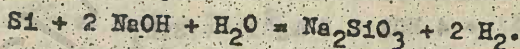
La roșu, siliciul reacționează lent cu vaporii de apă, cu degajarea hidrogenului :

$$\text{Si} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 + 2 \text{H}_2$$

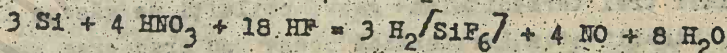
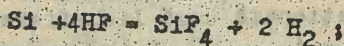
Reacționează, însă, violent, la o slabă încălzire, cu topiturile de hidroxizi alcalini :



Descompune, de asemenea, soluțiile apoase de hidroxizi alcalini, cu formare de silicați :



Dintre acizi, numai HF și amestecul HF-HNO₃ dizolvă siliciul :



Siliciul reacționează cu o serie de metale formînd siliciuri cu o mare varietate de structuri cristaline. Siliciurile

metalelor din grupele a I-a și a II-A conțin legături cu caracter predominant ionic și sînt de tipul compuşilor stoechiometrici, ca de exemplu Mg_2Si . Acestea reacţionează cu apa sau cu acizii minerali diluaţi și formează SiH_4 și hidroxidul metalic.

Siliciurile metalelor tranziționale sînt de regulă nestoechiometrice și corespund compozițiilor : MSi , MSi_2 și MSi_3 . Atomul de siliciu are un volum mult prea mare pentru a intra în interstițiile rețelei metalice astfel că soluțiile solide care conțin siliciu sînt de tipul celor de substituție (VSi_2 , $MoSi_2$, $FeSi_2$, $CuSi_2$, V_2Si etc.). Acestea posedă rețele cristaline foarte variate, sînt de culoare cenușie-neagră strălucitoare asemănător oțelului. Sînt suficient de dure, greu fuzibile. Unele siliciuri sînt de tipul compuşilor intermetalici.

Utilizări. Datorită proprietăților sale semiconductoare, siliciul se utilizează ca redresor și tranzistor; mari cantități se folosesc, apoi, la construcția bateriilor solare pe bază de fotocelule PN care transformă energia radiantă în curent electric. Se utilizează drept catalizator de antioxidare, în sinteza silicilor și a altor materiale tehnice.

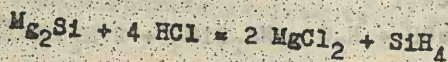
10.2.3. Combinațiile siliciului

Cele mai comune combinații ale siliciului conțin $Si(+IV)$ cu legături covalente $Si-O$, Si -halogen, $Si-S$ etc. Alături de acestea se mai cunosc și combinații cu $Si(-IV)$ de tipul silanilor saturați, Si_nH_{2n+2} și a siliciurilor metalice.

10.2.3.1. Combinațiile siliciului cu hidrogenul

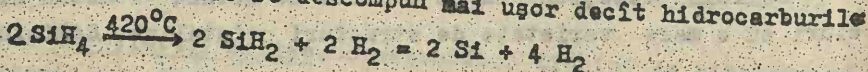
Combinațiile siliciului cu hidrogenul sînt analoage combinațiilor carbonului cu hidrogenul de tip saturat, adică Si_nH_{2n+2} , deoarece Si nu poate forma obişnuit decît legături σ . Aceste combinații se numesc silani în care $n=1-6$.

Silanii se obțin prin tratarea siliciurii de magneziu cu acid clorhidric diluat :



Se obține un amestec de silani (mono- di- tri- și hexa-) care se separă prin distilare fracționată după lichefiere cu aer lichid.

Primii trei termeni sînt gaze, ceilalți se găsesc în stare lichidă. Stabilitatea lor termică scade cu creșterea masei moleculare. Prin încălzire se descompun mai ușor decît hidrocarburile



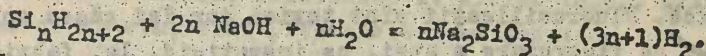
Cu excepția monosilanului, ceilalți se aprind spontan în aer :



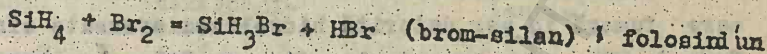
Pe această bază, ei funcționează ca reducători puternici.

Față de acizi sau baze, ei manifestă inerție chimică.

Hidroliza lor este catalizată de medii bazice :



Silanii dau o serie de reacții de substituție ; astfel, cu halogenii sau cu hidracizii rezultă halogeno-silani :



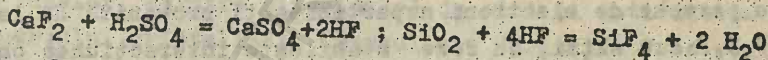
catalizator pe bază de AlCl_3 , se obțin și alți derivați halogenați (SiH_2Br_2 , SiHBr_3).

Silanii sînt utilizați în sinteza chimică și drept combustibili în rachetele cosmice.

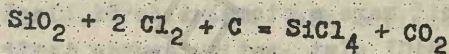
10.2.3.2. Combinațiile siliciului cu halogenii

Siliciul formează cu halogenii combinațiile tetracovalente de tip SiX_4 , Si_2X_6 (cu $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) cît și Si_3Cl_8 , $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$ etc. Cele mai importante sînt tetrahalogenurile.

Dintre acestea, SiF_4 - gaz, SiCl_4 și SiBr_4 - lichide iar SiI_4 solid, cea mai stabilă este SiF_4 , iar cea mai nestabilă - SiI_4 . Se obțin fie prin sinteză din elemente, fie - în cazul SiF_4 , prin acțiunea acidului sulfuric concentrat asupra unui amestec de SiO_2 și CaF_2 :



Tetraclorura, în stare anhidră, se poate obține prin clorurarea SiO_2 cu clor în prezența carbonului la 700°C :

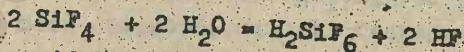


Căldurile lor de formare descresc în seria $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$; în aceeași serie cresc și punctele de topire și de fierbere. Fluorura de siliciu are p.t. = -95°C și p.f. = -20°C , iar iodura are p.t. = $120,5^\circ\text{C}$ și p.f. = 287°C .

Toate halogenurile de siliciu hidrolizează în contact cu apă, cu formare de SiO_2 și HX :

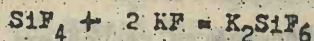


În cazul hidrolizei SiF_4 , la $60-70^\circ\text{C}$, se poate forma și acidul hexa-fluorosilicic :



Formarea acidul hexa-fluorosilicic, un acid tare, evidențiază,

pe de altă parte. caracterul de acid Lewis al halogenurilor de siliciu. Sărurile acidului hexa-fluorosilic se obțin prin reacția dintre SiF_4 și halogenuri alcaline :



Formarea anionului complex, SiF_6^{2-} implică realizarea unor legături hibride de tip sp^3d^2 ce conferă acestuia o geometrie octaedrică. Fluorosilicații sînt toxici dar își găsesc aplicații ca agenți de fluorurare a apei, ca insecticid, la fabricarea cimenturilor speciale.

Tetraclorura de siliciu se prezintă sub forma unui lichid care fumegă în aer datorită hidrolizei avansate fiind în atmosfera de HCl apar particule fine de SiO_2 . Această proprietate se bazează și utilizarea ei drept agent fumigen.

Tetrabromura și tetraiodura de siliciu sînt mult mai reactive; hidrolizează violent cu apă și ard în aer cu eliberarea halogenilor :



Sînt utilizate drept agenți hidrofugi pentru protecția diferitelor materiale (oțel, lemn).

10.2.3.3. Combinațiile siliciului cu oxigenul.

Dioxidul de siliciu, Acizii siliciici, Silicați

În contrast cu carbonul, în combinațiile cu Si(IV) se pot realiza și legături π printr-un mecanism donor acceptor ce implică cei doi orbitali nehibridizați, de tip d, ai atomului de Si și o pereche de electroni neparticipanți provenită de la atomul de O, N, F sau alții, cu care stabilește interacțiunea chimică:

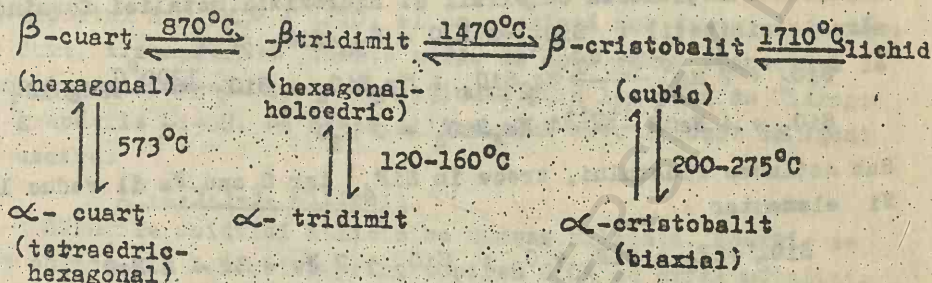


Astfel, în ciuda dimensiunii mari a atomului de Si, legăturile din speciile SiO , SiF și SiCl sînt mai puternice decît în CO , CF sau CCl , datorită caracterului lor parțial π . Pe de altă parte, legăturile Si-Si și Si-H sînt mai slabe decît cele de tip C-C și C-H. Compuşii binari ai Si(+IV) includ SiX_4 , SiO_2 , SiS_2 , SiSe_2 , Si_3N_4 , SiC , SiH_4 etc. Dintre acestea, deoarece numărul de coordonare stabil al siliciului este 4 (sp^3), numai SiX_4 și SiH_4 sînt specii monomere, restul fiind polimeri. Unitatea structurală a majorității compuşilor cu Si(+IV) îl constituie un tetraedru ce conține atomul de Si în centru, ca de exemplu : SiO_4 , SiN_4 , SiS_4 , SiC_4 etc.

10.2.3.3.1. Dioxidul de siliciu

- în stare gazoasă, dioxidul de siliciu are structura dioxidului de carbon, în stare solidă, însă, acesta conține unități structurale tetraedrice SiO_4^{4-} .

Dioxidul de siliciu apare în stare amorfă, coloidală și cristalizată. Formele cristaline de silice (SiO_2) stabile la presiunea de 1 atm, sînt prezentate mai jos :



Formele α sînt stabile la temperatură joasă iar cele β , la temperatură mai înaltă.

Cuartul sau cristalul de stîncă intră în compoziția litosferei în proporție de 12 %. Structura cuarțului constă dintr-un aranjament de tetraedri SiO_4 , fiecare atom de oxigen fiind comun la doi tetraedri. Tetraedrii se asociază după o elice de-a lungul axei trigonale. Cele două forme de cuarț, α și β , se deosebesc prin dispunerea diferită a tetraedrilor spre dreapta sau spre stînga axelor ternare elicoidale; de aici și activitatea optică a cuarțului cristalizat. Cuarțul are duritatea 7 pe scala Mohs este piezoelectric și nu clivează. Există mai multe varietăți de cuarț; culoarea lor se datorește fie impurităților fie centrilor de culoare ce apar sub acțiunea iradierii naturale (fumuriu, negru, violet, citrin, roz, albastru etc.).

Tridimitul are o structură lacunară cu canale largi prin care migrează ioni și conține diferite impurități.

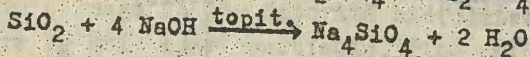
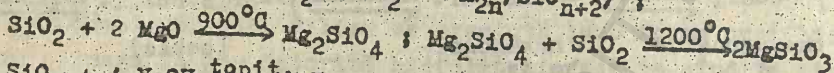
Cristobalitul implică ruperea unor legături Si-O și refacerea altora cu modificări ale caracteristicilor rețelei.

Diferitele forme de SiO_2 se deosebesc și prin densitate:
 $d_{\text{cuart}} = 2,65 \text{ g/cm}^3$; $d_{\text{crist.}} = 2,2 \text{ g/cm}^3$.

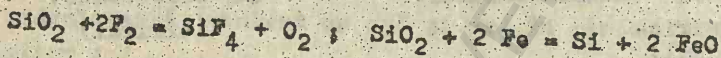
Între formele amorfе ale SiO_2 se notează: calcedonia-cu structură microfibrоasă; agatul- foarte dur; opalul-alb, translucid, cu joc de culori; kieselgurul-pulbere albă; silexul-cremenea- masă compactă, cenușie foarte dură.

Cuarțul nu are un punct de topire net, ci acesta variază între 1600 și 1670°C. Punctul său de fierbere este de 2230°C. Cuarțul topit și răcit trece într-o sticlă cu proprietăți deosebite, în sensul că poate fi prelucrată prin suflare ca sticla, obținându-se obiecte cu rezistență mare termică și chimică.

Datorită structurii sale tridimensionale, dioxidul de siliciu prezintă o reactivitate scăzută. Are caracter de anhidridă, deoarece reacționează cu oxizii și hidroxizii metalici formând săruri (silicați): $\text{SiO}_2 + n \text{H}_2\text{O} = \text{H}_{2n}\text{SiO}_{n+2}$;



Sub acțiunea fluorului, trece în SiF_4 iar C sau Fe îl reduc la Si elementar:



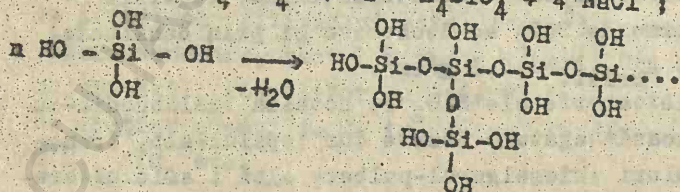
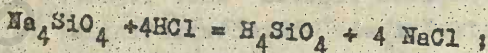
Este ușor atacat de HF: $\text{SiO}_2 + 4 \text{HF} = \text{SiF}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$; reacția se aplică la operația de gravare pe sticlă.

Praful de silice este absorbit în plămâni de proteplasma fagocitelor care se acumulează în alveolele plămînului și le micșorează capacitatea respiratorie. Efectul constă în apariția bolii profesionale numită silicoză.

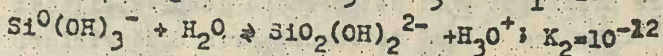
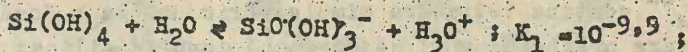
Cuarțul se utilizează ca oscilator piezoelectric, monocromator în difracția razelor X. Gelurile de silice, - silicagel, absorb vaporii și se utilizează la uscarea gazelor.

10.2.3.3.2. Acizii siliciei

Dacă produsul reacției, în topitură, dintre SiO_2 și NaOH, de tipul orto-silicatului de sodiu, Na_4SiO_4 , este acidulat slab, se pune în libertate acidul silicic - H_4SiO_4 sau $\text{Si}(\text{OH})_4$, ce apare ca monomer numai în momentul preparării, căci ulterior policondensează trecând în macromolecule tridimensionale:



Astfel, existența unui acid mono-silicic este incertă. El ar trebui să disocieze în două trepte, pe măsură ce pH-ul crește:



Astfel, el este mult mai slab decât acidul carbonic care îl și deplasează din silicați. La conservare, acidul polisilicic elimină apă și se transformă într-un gel translucid ce conține încă multă apă și care se poate reda prin compoziția $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Pe măsură ce pierde apă, în continuare, gelul se întărește, iar la raportul $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O} = 1:10$, el se prezintă sub forma unor granule dure, transparente, foarte avide de apă. Forma respectivă se numește silicagel. Apa este reținută prin legături de hidrogen cu grupările Si-OH. De aceea, silicagelul este folosit ca agent de uscare.

10.2.3.3.3. Silicați

Sărurile acidului silicic se numesc silicați. Aceștia se pot obține în laborator prin topirea SiO_2 cu oxizi metalici, hidroxizi sau carbonați; silicații alcalini sînt solubili în apă. Foarte ușor se obține silicatul de sodiu, prin topirea SiO_2 în NaOH. În produsul de reacție, s-au identificat mai multe forme de silicați și anume Na_2SiO_3 , Na_4SiO_4 și $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. Soluțiile de silicat de sodiu se folosesc ca liant pentru zugrăveli, la fabricarea chiturilor, a cleiurilor, agent de conservare.

Silicații naturali provin din magma topită cînd, mai întîi, se formează silicați săraci în SiO_2 , adică orto-silicați, apoi silicați cu un conținut mai mare în SiO_2 (feldspați, mică) și în sfîrșit SiO_2 pur. Silicații au proprietăți diferite. Unii sînt duri, greu fuzibili, cu luciu sticlos. Caracteristicile lor fizice sînt determinate în primul rînd de structura lor cristalină. Analiza lor chimică arată că, în afară de Si și O, se mai găsesc și ioni metalici de Mg, Fe, Ca, Na, K.

Structura silicaților a fost stabilită, în mare parte, prin difracția razelor X. Pe acesată cale, s-a arătat că și silicații, ca și alte săruri anorganice, sînt compuși din cationi și anioni. Anionii, însă, au structuri complexe, de cele mai multe ori macromoleculare.

În orice silicat, atomii de siliciu sînt înconjuțați tetraedric de patru atomi de oxigen. Legăturile între siliciu și oxigen sînt covalente și dirijate în spațiu; siliciul se găsește în starea de hibridizare sp^3 . Ionul cel mai simplu, orto-silicat,

SiO_4^{4-} conține tetraedre simple. Prin unirea a două asemenea tetraedre printr-un vîrf se formează ionul disilicat (pirosilicat), $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$. Unirea a două tetraedri prin două vîrfuri conduce la cicluri cu unitatea structurală $(\text{SiO}_3)_n^{2n-}$ sau lanțuri de metasilicați cu aceeași unitate de structură. Lanțurile se pot lega în benzi, cînd o parte de tetraedri se leagă prin trei vîrfuri și rezultă unitatea structurală $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$. Cînd toți tetraedrii se leagă prin trei vîrfuri cu alte tetraedre, rezultă compusi bidimensionali cu unitatea $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$. În sfîrșit, cînd un tetraedru se leagă prin toate vîrfurile rezultă structuri tridimensionale.

În structura silicaților, au loc frecvent substituții izomorfe. Pentru ca unii ioni să fie substituiți de alții, ei trebuie să aibă aceeași rază ionică. În caz contrar, va trebui să se substituie mai multe specii pentru ca să se asigure electroneutralitatea ansamblului. De exemplu, un cation Si^{4+} poate fi înlocuit de ioni Al^{3+} și Na^+ . Deoarece raportul $r_{\text{Al}^{3+}} / r_{\text{O}^{2-}} = 0,43$, urmează că aluminiul poate lua locul siliciului în golurile tetraedrice dar el poate ocupa și pe cele octaedrice formate de ioni de oxigen.

Silicații se clasifică, de regulă, pe baza tipului de structură a anionilor. Principalele tipuri sînt prezentate în tabelul 10.3; structurile lor sînt redată în figura 10.3.

Tab.10.3. Principalele tipuri de silicați

Structura	Gruparea structurală	Exemple	
		Denumire	Formula
Insulară	SiO_4^{4-}	Fürsterit	Mg_2SiO_4
	$\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$	Tortveitit	$\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$
	$\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$	Benitoit	$\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$
	$\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$	Beril	$\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$
Lanț	$(\text{SiO}_3)_n^{2n-}$	Wollastonit	$\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$
Bandă	$(\text{Si}_4\text{O}_{11})^{6-}$	Tremolit	$\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Bidimensională	$(\text{Si}_2\text{O}_5)_n^{2n-}$	Talc	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
		Mică	$\text{Al}_2\text{KSi}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$
Tridimensională	SiO_4^{4-}	Albit	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
	AlO_4^{5-}	Sodalit	$\text{Na}_8\text{Cl}_2\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24}$
	(SiO_2)	Cuarț	SiO_2

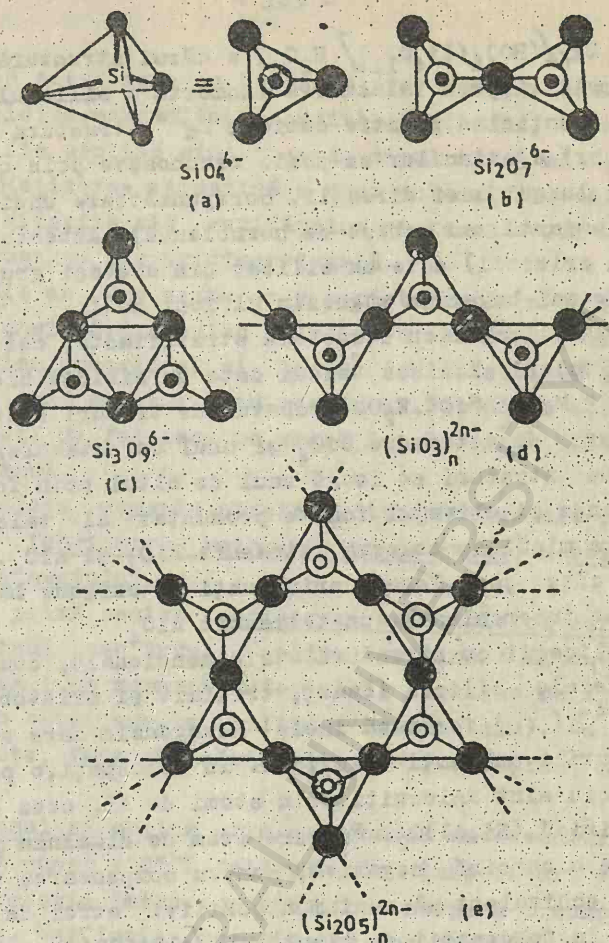


Fig.10.3. Structura principalilor tipuri de silicați

Dintre silicații ce conțin anionii SiO_4^{4-} , cu structură insulară, în afara celor prezentați ca exemple, mai reține atenția un compus cu compoziția $\text{Al}_2\sqrt{\text{F}_2(\text{SiO}_4)}$ - topazul - piatră semi-prețioasă. În structura acestuia, apar tetraedre SiO_4^{4-} izolate dar și octaedre $[\text{AlO}_4(\text{OH})(\text{F})]$; fiecare octaedru are patru vîrfuri comune cu tetraedrele SiO_4^{4-} prin punți de oxigen.

Silicații cu structură în lanț, cu macroioni liniari, se împart în două grupe: grupa piroxenilor și cea a amfibolilor. Din categoria piroxenilor notăm: spodumenul, $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$, diopsidul $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$, iar din cea a amfibolilor - tremolitul, $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{HO})_2(\text{Si}_4\text{O}_{11})$ și hornblendele dintre care cel mai important este

azbestul, $Mg_6[(HO)_6(Si_4O_{11})]H_2O$, a cărui structură rezultă din cea a tremolitei, prin înlocuirea izomorfă a siliciului cu Al în anion, și conținând printre cationi Mg^{2+} . Structura macromoleculară catenară a anionilor se poate recunoaște prin clivajul care apare de-a lungul unei direcții, corepunzătoare unei structuri fibroase (amiantă sau azbest de hornblendă). Azbestul obișnuit (azbest de crizotil) este un silicat din aceeași grupă ca și crisotilul dar mai bogat în magneziu și ioni HO^- .

Dintre silicații cu structură stratificată, cei mai importanți sînt talcul și mica. Talcul este un silicat hidratat cu compoziția $3 MgO \cdot 4 SiO_2 \cdot H_2O$. Pachetul de straturi este format din două straturi de tetraedre SiO_4 și unul de octaedre $MgO_4(HO)_2$. Pachetele de straturi se leagă unul de altul prin forțe van der Waals, de unde și clivajul foarte pronunțat al talcului (pulbere). În structura micăi, se observă tetraedre SiO_4 și AlO_4 , așezate în cicluri de cîte șase, legate prin punți de oxigen. La trei tetraedre SiO_4 se intercalează un tetraedru AlO_4 .

În silicații cu structură tridimensională, cum sînt formele polimorfe ale silicei (cuart, tridimit și cristobalit), tetraedrele SiO_4^{4-} () formează inele hexagonale care se leagă prin toate vîrfurile cu punți de oxigen. În feldspați, o parte din atomii de siliciu sînt înlocuiți prin atomi de Al, ceea ce duce la o formulă empirică $(Si, Al)_2O_2$. Fiecare atom de aluminiu din rețea aduce cu sine o sarcină negativă, pentru compensarea căreia intră în rețea un echivalent al unui ion pozitiv. Astfel de structuri se realizează în feldspați de tipul : $K[AlSi_3O_8]$ - ortoclas, $Ca[Al_2Si_2O_8]$ - anortită etc. Grupa zeolitelor cuprinde silicați cu structuri macromoleculare tridimensionale, deosebite de acelea ale feldspaților prin faptul că ele sînt mult mai afîinate. Aranjarea tetraedrelor SiO_4 și AlO_4 este de așa natură încît lasă în rețea cavități și canale relativ largi. Zeolitele prezintă structuri fibroase, lamelare sau compacte. Ultima categorie de silicați cu anioni tridimensionali o constituie ultimarinele care, ca și feldspații, și spre deosebire de zeolite, nu conțin apă. Culoarea lor se datorește sulfului care există atît sub formă de S^{2-} cît și ca S elementar.

O serie de silicați tridimensionali, de tipul zeolitelor, au proprietatea de a adsorbi selectiv anumite substanțe, în funcție de dimensiunile și forma moleculelor lor. Pe această proprietate se bazează utilizarea lor în procesele de uscare a gazelor și pentru separarea multor substanțe din amestecurile lor cu alte

componente. În acest scop se folosesc fie zeolite naturale ca de exemplu analcita, mordenita, chabazita, faujasita, $\text{NaCa}_2(\text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{14}) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, fie zeolite sintetice de tipul sitei moleculare A, sita X etc. Reținerea selectivă a unor molecule se datorează dimensiunilor diferite ale cavităților și ferestrelor ce se realizează în structura lor tridimensională.

Zeolitele au, de asemenea, proprietatea de a reține cationul din soluția unei sări, cedând soluției o cantitate echivalentă dintr-un cation propriu al ei. Acești schimbători de ioni se obțin prin topirea cuarțului cu caolin și Na_2CO_3 și aluminosilicați sintetici. Se folosesc pe scară largă drept cationiți la dedurizarea apei.

Principalele aspecte practice, tehnologice, ale silicaților se referă la fabricarea materialelor ceramice, a porțelanului, sticlei și cimentului.

Materia primă pentru fabricarea materialelor ceramice este argila, caolinul sau lutul. Caolinul conține: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Dintre acestea, se remarcă materialele ceramice de înaltă refractaritate, cum este șamota (silicați de magneziu). La fel se pot obține teracote, faianțe, cărămizi, gresii ceramice, mase izolatoare etc.

Porțelanul se obține prin calcinarea amestecului de: 50 % caolin + 25 % cuarț + 25 % feldspat, la temperaturi mai înalte când au loc reacții între componenți ce asigură o compactitate mult mai mare. Mai întâi reacția are loc la 900°C ; urmează acoperirea cu glazură și în final, o nouă încălzire la 1400°C .

Sticla este un material necristalizat, posedând o rezistență mecanică și duritate mare. Este termoplastă ceea ce favorizează prelucrarea ei. Sticla comună, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ se obține prin topirea amestecului de nisip de cuarț + CaCO_3 + Na_2CO_3 . Sticla de potasiu are temperatură de înmuiere mai ridicată. Sticla de plumb (cristalul), cu indice de refracție și duritate mare, se obține prin înlocuirea calciului cu plumb iar a sodiului cu potasiu. Sticlele speciale (Pyrex, Duran, Jena inclusiv Turdatherm--România) conțin B, Al, Mg și Ca și foarte puțin K și Na. Sunt foarte rezistente la acțiunea agenților corosivi și prezintă coeficienți de dilatare mici.

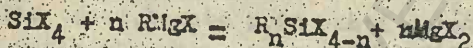
Cimenturile au compoziția $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Împreună cu nisipul formează mortarul care se întărește prin simplul contact cu apa. Se fabrică diferite tipuri de ciment, în funcție de destinația lor.

10.2.3.4. Combinațiile organice ale siliciului.

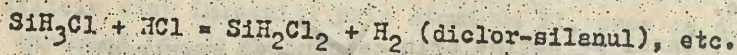
Polimeri cu siliciu

În general, există o analogie între combinațiile organice ale siliciului și cele ale carbonului. Deși energia legăturii Si-C este suficient de mare, totuși compuşii cu astfel de legături sînt mult mai reactivi decît cei ai carbonului. Reactivitatea lor mai mare este determinată de polaritatea legăturii $\text{Si}^+ - \text{C}^-$, ceea ce permite un atac nucleofil la siliciu sau electrophil la carbon. Pe de altă parte, siliciul are posibilitatea de a utiliza și orbitalii d.

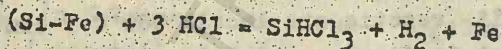
Formarea unei legături Si-C se poate realiza prin acțiunea compuşilor organo-magnezieni asupra halogenurilor sau a altor derivați cu siliciu :



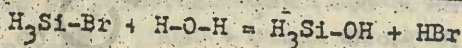
Obişnuit, punctul de plecare în obținerea unor derivați organici ai siliciului, îl constituie silanii. Prin reacția dintre silani și hidracizi, se obțin halogeno-silani :



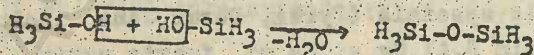
Triclor-silanul și alți silani substituiți, se obțin prin trecerea unui curent de HCl uscat peste fier-siliciu, la 500-600°C :



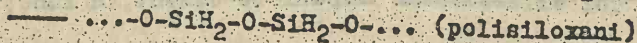
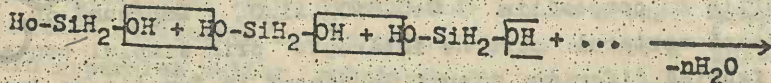
Așa cum derivații halogenați ai hidrocarburilor dau prin hidroliză alcooli, ar fi de așteptat ca și brom-silanul să dea prin hidroliză un hidroxi-silan (silanol) :



În realitate, un asemenea compus este foarte puțin stabil în comparație cu omologul său de la carbon, CH_3OH , și dimerizează cu formarea disiloxanului (asemănător eterului dimetilic) :

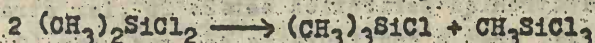
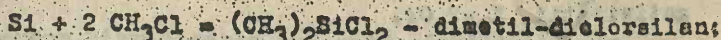


În mod asemănător, SiH_2Br_2 , dă un polimer, ca rezultat al eliminării apei între molecule de dihidroxi-derivat :



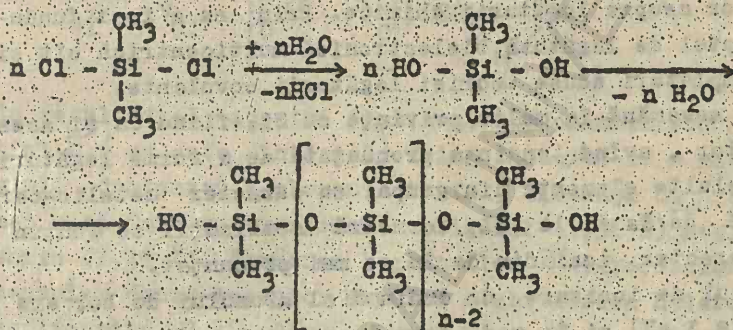
Reacția de mai sus este una dintre cele mai importante din chimia siliciului. Produsul final de reacție este un silox polimer cu formula generală $(SiH_2O)_n$.

O altă categorie de compusi ai siliciului susceptibili la hidroliză o constituie halogenurile alohilice sau arilice de siliciu. Acestea se obțin prin reacții Grignard, prin trecerea clormetanului, la 300-350°C peste un amestec de siliciu și cupru în prezența unui catalizator (cuprul metallic) :



În acest fel se obține un amestec de metil-clor-silani.

Halogenurile obținute sînt lichide ușor hidrolizabile. În urma hidrolizei se formează, intermediar, silanoli $(R_3SiOH, R_2Si(OH)_2$ etc), care la rîndul lor dau, prin policondensare, compusi macromoleculari de tipul siloxanilor (polisiloxani) :



Rășinile de acest fel, se numesc siliconi și se remarcă prin marea lor rezistență termică și chimică. Compoziția lor depinde de condițiile de hidroliză cînd se obțin fie polimeri liniari, fie polimeri ciclici etc. cu mase molare diferite. Astfel s-au obținut siloxani solizi cu o mare stabilitate termică și importante proprietăți dielectrice, lichizi, elastici cu proprietăți specifice. Ei pot avea proprietăți și utilizări diferite în funcție de caracterul lanțului macromolecular și de natura radicalilor terminali. De exemplu, se obțin materiale de tipul rășinilor, cauciucului sau a uleiurilor siliconice. Pe această bază, se fabrică, din siliconi, lacuri izolatoare pentru temperaturi înalte, uleiuri pentru uns (la temperaturi joase), cauciuc cu proprietăți speciale etc.

11. Chimia borului și a combinațiilor sale

Borul se află, alături de Al, Ga, In și Tl, în grupa a III-A a clasificării periodice și face parte din blocul p de elemente. Borul este un nemetal, deși în comparație cu elementele celei de a doua perioade, studiate anterior (F, O, N, C) prezintă caracter nemetalic mai slab, având o valoare mult mai mică a electronegativității, $X_B = 2,04$.

Structura electronică periferică este $2s^2 2p^1$, iar stratul penultim, ca și la Al, are o configurație de gaz rar (2 și respectiv 8 electroni). La elementele următoare, cu caracter tipic metalic, stratul penultim conține 18 electroni și de aici rezultă o serie de particularități privind proprietățile elementelor și combinațiilor lor.

Chimia borului a contribuit în mod substanțial la dezvoltarea teoriilor asupra legăturii chimice. Prin ea a fost fundamentat conceptul de legătură bielectronică multicentrică cît și o serie de completări aduse teoriei legăturii covalente.

Borul se aseamănă în multe privințe cu Si, fiind ca și acesta, semiconductor, avînd tendința pronunțată de a forma legături covalente. Celelalte elemente din grupă, cu caracter metalic-care se accentuează de la Al la Tl, formează combinații ce conțin legături cu caracter ionic din ce în ce mai pronunțat.

Potențialul de ionizare de ordin I al atomului de bor are o valoare mare (8,3 eV) și, în mod normal, nu poate fi compensat prin legături ionice și prin hidratarea ionilor astfel încît formarea ionilor B^{3+} este foarte puțin probabilă. Incepînd cu Al, existența ionului M^{3+} este din ce în ce mai evidentă.

Raza atomică a borului are o valoare foarte mică în comparație cu cele ale omologilor săi superiori și în ipoteza formării cationului B^{3+} acesta trebuie să posede o mare capacitate polarizantă care se traduce prin formarea de legături cu caracter covalent.

Stările de oxidare ale borului, valabile și pentru celelalte elemente din grupa a III-A sînt -III, 0, (+I), +III. Si în această grupă, se constată că stabilitatea stării de oxidare maxime, +III, scade de la B la următoarele elemente. Dacă la bor, aceasta generează cei mai stabili compuși - ca și la Al, Ga și In, la ultimul element (Tl), compușii cei mai stabili corespund stării minime de oxidare, +I.

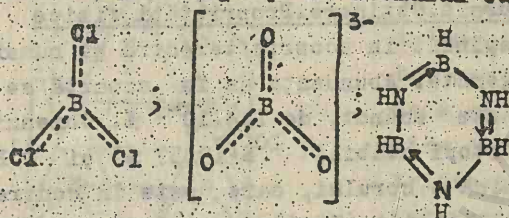
În combinațiile sale, borul poate forma maximum 4 covalențe, prin intermediul orbitalilor hibridi sp^3 dar și sp^2 .

Hibridizarea sp^2 determină structuri plane, triunghiulare, așa cum se realizează în specii ca BCl_3 , BF_3 , BO_3^{3-} , în timp ce hibridizarea sp^3 corespunde unei geometrii tetraedrice :

sp^2 : $\uparrow \uparrow \uparrow -$; simetrie triunghiulară (BF_3 , BO_3^{3-}) ;
-ră, plană

sp^3 : $\uparrow \uparrow \uparrow -$; simetrie tetraedrică (BF_4^- , BH_4^- , $B(OH)_4^-$)

Ca și la carbon, hibridizarea sp^2 este stabilizată prin formarea unei legături π -delocalizate care se formează prin suprapunerea orbitalului liber $2p_z$ al atomului de bor cu o pereche de electroni neparticipanți ai atomului cu care se leagă :

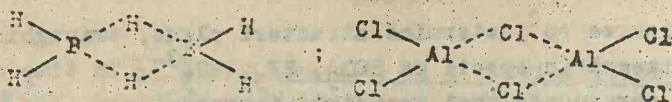


Ca rezultat al acestui fapt, legătură chimică are caracter parțial π (ea este întărită) fiind însoțită de o micșorare a lungimii distanței B-element. Astfel, distanța d_{B-O} este cu 0,12 Å mai mică într-un aranjament trigonal (1,36 Å) decât în cel tetraedric (1,48 Å). Formarea legăturilor π -delocalizate printr-un mecanism donor-acceptor explică stabilitatea heterolanțurilor de tipurile $B-O-B$ și $B-N-B$. Din contra, homocatenenele B-B-B sînt nestabile datorită prezenței orbitalului $2p_z$ liber în atomul de bor.

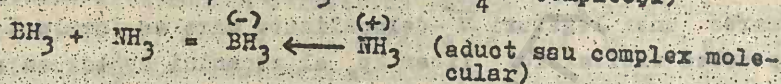
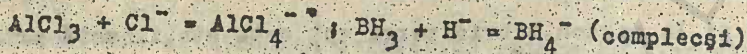
Combinatiile covalente ale borului cît și ale celorlalte elemente prezintă caracter de compuși deficitari în electroni și se pot stabiliza pe diferite căi, și anume :

a. prin formare de legături duble π_{pp} ; astfel de legături se formează numai în cazul borului în compuși cu oxigenul , halogenii și chiar cu azotul. Astfel se explică stabilitatea speciilor monomere de BCl_3 , BF_3 , $B(OH)_3$, BN ; legăturile π formate sînt delocalizate ;

b. prin formare de legături tricentrice sau policentrice. Asemenea legături se realizează între 2 molecule deficitare în electroni, ca de exemplu : $AlCl_3 - AlCl_3$; $BH_3 - BH_3$ și explică existența acestor compuși sub formă de specii dimere în care legătura tricentrică se realizează prin interacția a doi electroni în cîmpul a trei nuclee :



c. prin formare de combinații complexe (interacții donator-acceptor) cu baze Lewis. Combinațiile covalente cu bor prezintă proprietăți de acizi Lewis și reacționează cu baze Lewis cu formare de combinații complexe (aducți sau complecși moleculari) :



11.1. Stare naturală. Obținere. Proprietăți fizice

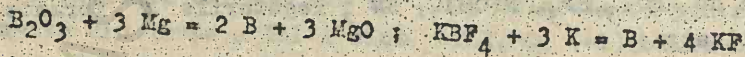
Borul este puțin răspândit în scoarța terestră și numai sub formă de combinații oxigenate. Abundența sa în scoarță se exprimă printr-un procent foarte scăzut, de $1,4 \cdot 10^{-3} \%$. Obisnuit, el apare sub forma a doi izotopi stabili: ^{10}B (19,57 %) și ^{11}B (80,43 %). Răspândirea mică a borului, care este în contradicție cu numărul său atomic coborât ($Z=5$) se explică pe baza înaltei sale reactivități pentru neutroni :



Capacitatea borului de a absorbe neutronii și-a găsit aplicații în utilizarea unor materiale ce conțin bor ca moderatoare ale proceselor nucleare și în protecția biologică.

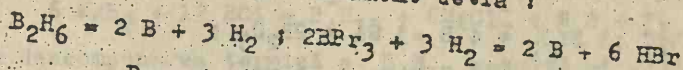
Principalele minerale naturale care conțin bor sînt : boraxul $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Na}_2\text{P}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), kernitul $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, borocalcitul $\text{CaB}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ etc.

Obținere. Borul se obține în principiu prin reducerea combinațiilor borului cu metale, hidrogen sau pe cale electroli-tică, sau prin descompunerea termică a unor combinații cu bor. În cantități mari, însă de o puritate redusă, borul se obține în stare amorfă prin reducerea trioxidului de bor sau a tetrafluoroboratului de potasiu cu Na, Mg, K, Ca :



Borul amorf obținut poate fi purificat prin topire zonală și apoi convertit în bor cristalizat prin recristalizare din metale topite. În stare pură (99,5 % B), se obține prin electroliza topiturii de KBF_4 iar în stare înaltă de puritate (99,9 %) prin descompunerea diboranului (cracare) sau prin reducerea EBBr_3 cu hidrogen

(la 1000-1200°C) pe filament de Ta :



Proprietăți fizice

Borul prezintă mai multe forme alotrope dintre care cea hexagonală este cea mai stabilă. În rețeaua sa cristalină, atomii de bor formează celule B_{12} corespunzător unui aranjament de icosaedru ; fig.11.1. Icosaedrul este un poliedru cu 12 vîrfuri,

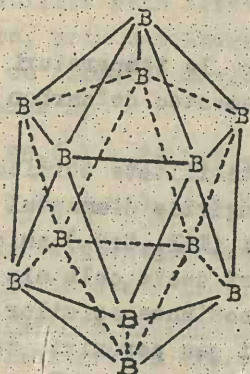


Fig.11.1. Unitatea structurală a B_{12} (icosaedru)

cu 5 muchii și cinci fețe care se întîlnesc în fiecare vîrf ; cele 30 de muchii definesc 20 de fețe - triunghiuri echilaterale. Atomii de bor manifestă tendința pronunțată de a se grupa formînd structuri rigide de icosaedri legați între ei tridimensional, lăsînd însă goluri interstițiale, în care pot fi incluși atomi străini.

Borul β -romboedric se obține doar prin cristalizarea borului topit, format din unități B_{12} care se dispun într-un aranjament mai complex decît în formă α (hexagonală).

Ea este stabilă la temperaturi de peste 1500°C. Cea de a treia modificare cristalină, B- α , pătratic, se obține prin reducerea BBr_3 cu H_2 la 1300°C și este cea mai studiată.

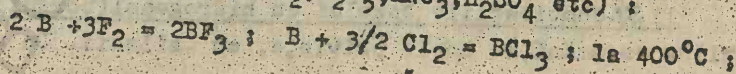
Cele trei modificări cristaline au culoarea neagră, luciu metalic și duritate 9,3 (Mohs).

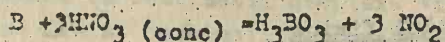
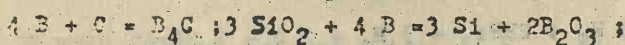
Borul este un semiconductor electric ($\Delta E = 1,55$ eV). Este refractar (t.t.=2300°C, t.f.=2550°C) și diamagnetic.

11.2. Proprietăți chimice

Proprietățile chimice ale borului elementar depind de puritatea sa și de gradul de cristalinitate. În condiții normale, el este destul de inert și reacționează, direct, numai cu fluorul. Borul amorf este mult mai reactiv.

La temperaturi de circa 400-700°C, borul este oxidat de cămă oxigen, Sulf și clor; la 1200°C, reacționează și cu azotul. La încălzire mai pronunțată, borul acționează ca reducător față de o serie de substanțe ($SiO_2, P_2O_5, HNO_3, H_2SO_4$ etc) :





În prezența unor oxidați, borul se dizolvă și în soluții apoase de hidroxizi alcalini cu formare de metaborați, $M^I BO_2$.

Borul formează cu metalele boruri metalice, cu structuri și compoziție foarte complexă. Ele se obțin prin mai multe metode, dintre care cele mai utilizate sînt :

- electroliza boraților topiți ;
- combinarea directă a elementelor ,la temperaturi mari;
- reducerea oxizilor metalici cu amestec de carbon și carbură de bor .

Borurile metalice se remarcă printr-o stabilitate termică foarte ridicată (t.t. $3000^\circ C$). Astfel B_4C zgîrîie diamantul fiind cel mai dur compus cunoscut. Unele boruri (TiB_2, ZrB_2) au conductivități electrice de zeci de ori mai mari decît cele ale metalelor înseși. Sînt foarte rezistente la acțiunea acizilor neoxidanți dar sînt ușor descompuse de alcalii sau peroxizi topiți și de acizii cu caracter oxidant. Borurile de tip M_4B și M_2B conțin atomi de bor izolați unul de celălalt ; în cele de tip M_3B_2 , atomii de B sînt legați în perechi, în cele MB , în compuși în lanț, iar în cele de tip MB_2 se realizează cicluri de șase membri.

Borurile se utilizează deja într-o serie de domenii ale tehnicii moderne, ca de exemplu :ca materiale refractare pentru confecționarea vanelor, de turbine cu gaz și a unor componente ale aparatelor cosmice; materiale catodice ale unor instrumente electrice, catalizatori etc.

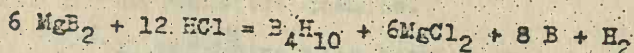
11.3. Combinațiile borului

În majoritatea combinațiilor sale, borul se găsește în starea de oxidare +III formînd legături chimice cu elemente mai electronegative decît el, în compuși cu halogenii, oxigenul, sulful, azotul, hidrogenul, inclusiv în anioni complecși. În acord cu structura lor, halogenurile de bor, BX_3 sînt specii mononucleare în timp ce oxidul, B_2O_3 , sulfura, B_2S_3 și nitrura BN sînt polimeri. De asemenea, hidrurile de bor prezintă structuri particulare (legături B-B, legături tricentrice etc.).

11.3.1. Combinațiile borului cu hidrogenul (borani)

Boraniile asocîănă, în unele privințe, cu silanii. De exem-

plu, ei se obțin, ca și silanii, prin reacția dintre boruri metalice și acizi tari :

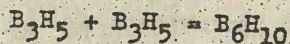
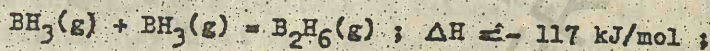


Prin descompunerea termică a B_4H_{10} rezultă și alți borani.

Borul formează două serie de compuși cu hidrogenul :

- seria B_nH_{n+4} , din care derivă : B_2H_6 , B_5H_9 , B_6H_{10} , $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$;
- seria B_nH_{n+6} , cu reprezentanții ei : B_4H_{10} , B_5H_{11} etc.

Compușii simpli ca BH_3 , B_2H_4 , B_3H_5 etc., nu pot exista în condiții normale, fiind compuși nesaturați coordinativ și care nu se pot stabiliza prin legături π delocalizate, ci numai prin dimerizare, prin combinarea acestor molecule-radicali cu ele însele ; cu formare de legături tricentrice și trecerea la hibridizarea sp^3 :



Diboranul și tetraboranul sînt gaze, pentaboranul și hexaboranul se găsesc în stare lichidă, iar decaboranul este un solid.

Structura boranilor. Hidrurile de bor sînt, în general, compuși deficiitari în electroni. De exemplu, numărul total de electroni din B_2H_6 , adică 12, este insuficient pentru a forma 8 legături covalente bielectronice. Studiile fizice au arătat că în borani se întîlnesc atît legături covalente bicentrice cît și tricentrice. Astfel, spectrele I.R. și de rezonanță magnetică nucleară ale diboranului evidențiază prezența a două grupe terminale BH_2 , situate în același plan, ce conțin legături bicentrice B-H. Cei doi atomi centrali de hidrogen sînt dispuși simetric deasupra și dedesubtul planului care conține cele două grupe BH_2 și legați de atomii de bor prin legături tricentrice fig.11.2. Legăturile tricentrice se formează prin suprapunerea orbitalilor hibridi sp^3 ai atomului de bor cu orbitalul 1s al atomului de hidrogen. Aceasta corepunde formării unor orbitali moleculari de legătură, de nelegătură și de antilegătură. Orbitalul de legătură σ este ocupat cu o pereche de electroni și asigură astfel stabilitatea moleculei de B_2H_6 .

În tetraboran, B_4H_{10} , apar 4 legături tricentrice (fig. 11.3), iar în pentaboran, electronii sînt mult mai delocalizați și formează cinci legături tricentrice (fig.11.4). În formulele structurale ale boranilor, legăturile tricentrice sînt figurate cu linii punctate :

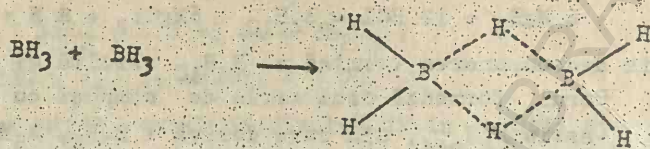


Fig.11.2. Structura B_2H_6

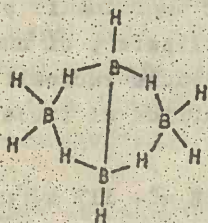


Fig.11.3. Structura B_4H_{10}

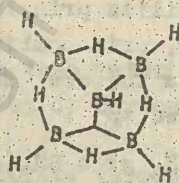
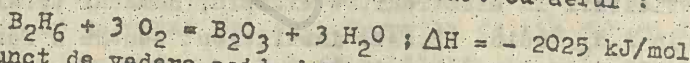


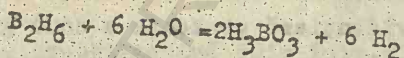
Fig.11.4. Structura B_5H_9

Borarii sînt substanțe foarte reactive. În afara decaboranului, toți ceilalți se autoapîind în contact cu aerul :

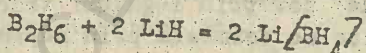


Din punct de vedere acido-bazic, sînt combinații neutre.

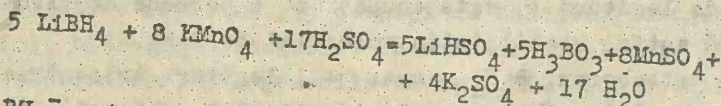
Sub acțiunea apei sau a alcoolilor, borarii se descompun cu eliberare de hidrogen :



Borarii manifestă, în schimb, proprietăți de acizi Lewis și formează, cu donorii de electroni (baze Lewis) aducți sau combinații complexe propriu-zise :



Combinațiile ce conțin anionul BH_4^- , numite borohidruuri, prezintă ca și borarii, proprietăți puternic reducătoare și se utilizează ca reducători în chimia anorganică și organică :



Ionul BH_4^- este izoelectronic cu CH_4 și prezintă deci o geometrie tetraedrică.

În denumirea boranilor, se precizează de regulă și numărul atomilor de hidrogen. De exemplu cei doi borani B_5H_9 și B_5H_{11} se denumesc pentaboran (9) și respectiv petnaboran(11).

Borani se utilizează în sinteza anorganică și organică și drept combustibili în rachetele cosmice.

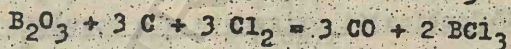
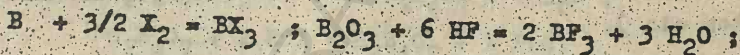
11.32 Combinațiile borului cu halogenii

Borul formează cu halogenii atât halogenuri simple BX_3 ($X=F, Cl, Br, I$) cât și halogenuri complexe ce conțin unitatea structurală BX_4^- .

Dintre halogenurile simple, trifluorura și triclorura sînt produse de bază ale industriei chimice.

În stare pură, toate halogenurile de bor sînt incolore, cu mențiunea că tribromura și triodura, prin expunere la lumină, se colorează slab. În structura lor moleculară, atomul central de B este hibridizat sp^2 ; alături de cele trei legături $B-X$, de tip σ se formează și o legătură π delocalizată ce stabilizează speciile chimice. Acest caracter parțial de dublă legătură (legătură $p\pi-p\pi$) determinat de acoperirea orbitalului p al atomului de halogen (ocupat cu doi electroni) și orbitalul $2p_z$ vacant al atomului de B, descrește de la BF_3 la BI_3 datorită creșterii volumului atomic al halogenului. Acest lucru este în acord cu scăderea caracterului de acid Lewis de la BF_3 la BI_3 .

Halogenurile de bor se obțin prin dizolvarea B_2O_3 în HF, prin sinteză din elemente sau prin clorurarea B_2O_3 cu clor în prezența carbonului :

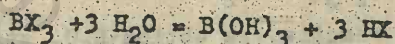


Trifluorura se găsește în stare gazoasă, triclorura, în stare lichidă iar celelalte sînt solide.

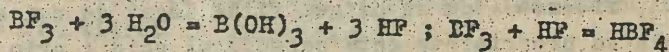
Reactivitatea lor se discută în legătură cu două aspecte principale și anume :

- ușurința cu care hidrolizează ;
- capacitatea de a reacționa ca acizi Lewis.

În afara trifluorurii care hidrolizează cel mai slab, celelalte hidrolizează cu viteză mare :

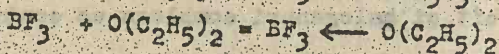
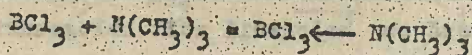


Trifluorura de bor hidrolizează numai în prezența unui mare exces de apă :



Alături de acidul boric, se obține și acidul tetrafluoroboric, HBF_4 , un acid foarte tare care deplasează chiar și HNO_3 din sărurile sale.

Ca acizi Lewis, trihalogenurile de bor reacționează cu majoritatea moleculelor donoare (baze Lewis) și formează complecși donor-acceptori:



De asemenea, halogenurile de bor reacționează cu halogenuri alcaline și formează tetrahalogenoborați, săruri ale acizilor tetrahalogen bor(III), HBX_4 :



În ionul BF_4^- are loc o micșorare a caracterului parțial de dublă legătură B-F și în consecință cei patru atomi de F sînt echivalenți ($d_{\text{B-F}} = 1,43 \text{ \AA}$, în comparație cu $1,30 \text{ \AA}$ din BF_3). Pe de altă parte, unghiul dintre legături este de $109^\circ 28'$. Majoritatea fluoroboraților alcalini sînt greu solubili în apă; cei mai insolubili sînt sărurile de K și Rb. Compusi corespunzători au fost obținuți și de la celelalte halogenuri de bor. Mai mult, s-au sintetizat și tetracloroborați de tetraetil- și tetrafenil-amoniu, ca de exemplu $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{N}]^+ [\text{BCl}_4]^-$.

Trihalogenurile de bor se utilizează, în primul rînd, drept catalizatori în sinteze organice (condensarea aldolică, transpoziția Claisen, polimerizarea olefinelor, izomerizarea alcanilor și alchenelor etc.).

11.33 Combinații oxigenate ale borului

Din această categorie fac parte: oxidul, B_2O_3 , acizii oxigenați ai borului - H_3BO_3 (acid ortoboric), HBO_2 (acid metaboric) acizii poliborici care conțin anionul $[\text{B}_n\text{O}_{2n-1}]^{(n-2)-}$ și sărurile corespunzătoare.

11.33.1. Trioxidul de dibor, B_2O_3

Trioxidul de dibor, se obține fie prin arderea borului în oxigen, la 700°C , fie prin deshidratarea acidului boric:

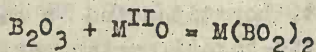


Prin răcirea amestecului de reacție, se obține B_2O_3 sticloasă, care constă într-o rețea tridimensională infinită neregulată de grupe BO_3 , fiecare atom de oxigen fiind legat de doi atomi de B. Principala sa proprietate este caracterul acid; prin redizolvare în apă, formează acidul boric iar prin topire cu hidroxizi alcalini formează borați sticloși. În afara formei sticloase, obținută, se mai cunoaște și o modificare cristalină care se obține, însă,

foarte greu. Ambele forme au structură de polimeri. La ca. 1500°C, se obțin specii monomere B_2O_3 . Prin topire, capătă un aspect sticlos care nu are punct de topire fix.

Forma cristalină a B_2O_3 se topește la 450°C și fierbe la 2250°C. Este foarte rezistent la încălzire și față de agenții reductori; carbonul nu reduce B_2O_3 , așa cum se întâmplă în reacția B_2O_3 cu magneziu.

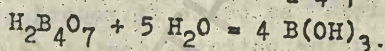
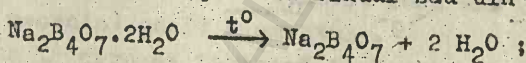
În stare topită dizolvă foarte ușor o serie de oxizi meta-lici cu formare de borați (metaborați) sub forma unor perle:



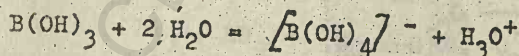
11.3.12. Acizii borici

Din diagrama de echilibru a sistemului binar $B_2O_3 - H_2O$, rezultă că singurii acizi oxigenați stabili ai borului sînt $B(OH)_3$ - acid boric și HBO_2 - acidu metaboric, deși există săruri de o complexitate mai mare, ca de exemplu: $Na_2B_4O_7$, $Ca_2B_6O_{11}$ ce pot fi considerate ca derivînd din acizii poliborici cu formula generală $H_{n-2}B_nO_{2n-1}$.

Acidul orto-boric, H_3BO_3 , se obține prin reacția dintre borax și HCl. Boraxul se obține la rîndul său din kernit:

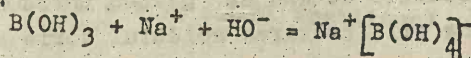


Acidul boric se prezintă sub forma unor cristale incolore, solubile în apă. Este un acid foarte slab, monoprotic, care se comportă în soluție mai curînd ca un acid Lewis, decît ca donor de protoni:



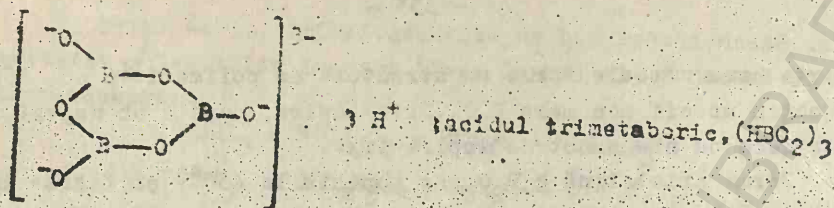
Existența grupărilor trigonale BO_3^{3-} a fost dovedită prin studii de raze X.

Deoarece este un acid monoprotic, neutralizarea sa cu o bază decurge astfel:



Tăria acidului crește la adăugare de poliooli (glicerină) astfel că el poate fi titrat cu baze tari.

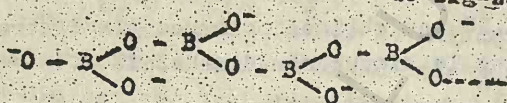
Acidul metaboric, HBO_2 , se obține prin încălzirea acidului boric. În realitate, se obțin acizi polimetaborici $(HBO_2)_n$. De exemplu, acidul trimetaboric are următoarea structură:



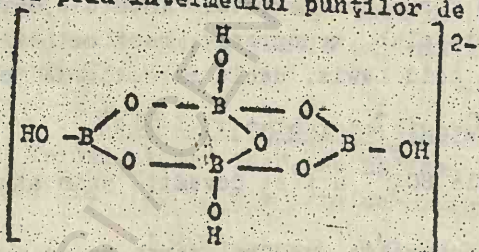
Sărurile acestuia poartă numele de metaborati. Astfel, s-au obținut săruri ca $(\text{NaBO}_2)_3$ sau $(\text{CaBO}_2)_n$ - ultimul cu structură de polimer.

Sărurile acizilor boric se numesc, în general, borați. În funcție de natura anionului prezent, borații includ o serie întreagă de săruri ca de exemplu : orto-borați, metaborati (M^1BO_2), piroborați ($\text{M}^{\text{II}}_2\text{B}_2\text{O}_5$) și poliborați ce conțin anioni de forma $[\text{B}_n\text{H}_{3n-1}(\text{O})_{n-2}]^{2-}$, dintre care cei mai cunoscuți sînt tetraborații ($\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$).

Asemănător trioxidului de dibor, cei mai mulți borați sînt polimeri. Cel mai simplu reprezentant este trimerul ciclic $(\text{BO}_2)_3^{3-}$ întâlnit în cristalele de KBO_2 și NaBO_2 . Polimetaboratul $(\text{BO}_2)_n^{3-}$ are o structură în lanț în formă de zig-zag :

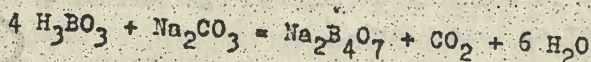


Poliboratul cel mai important este boraxul, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ care este un tetraborat. Compoziția sa poate fi redată și sub forma $\text{Na}_2\sqrt{\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ și conține unitatea ionică $\sqrt{\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4}^{2-}$ în lanțuri prin intermediul punților de hidrogen :

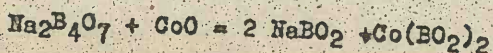


Ioni de sodiu și moleculele de apă se găsesc între lanțuri.

Boraxul se obține prin tratarea acidului boric cu carbonat de sodiu la 400°C :



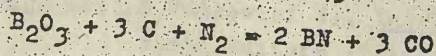
Asemănător, silicaților și fosfaților, poliborații se vitrifică ușor. Prin calcinarea boraxului cu săruri ale unor metale, se obțin polimetaborați adesea colorați :



Capacitatea boraxului de a dizolva oxizii unor metale este utilizată la prepararea emailurilor și în analiza chimică pentru identificarea unor elemente din blocul d. De asemenea, adăugarea de borax sau acid boric (3-13 % B_2O_3) conduce la obținerea unor sticle cu rezistență chimică și termică mult mai mare. Este cazul sticlelor speciale de Pyrex, Jena etc.

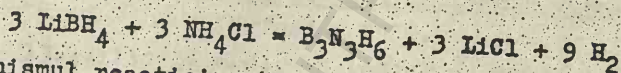
11.5.4. Combinațiile borului cu azotul

Aparent, cel mai simplu compus al borului cu azotul este nitrura de borm, BN. În realitate, structura ei este complexă. Se obține prin reacția dintre B_2O_3 și amestecul de C și N_2 la $1000^\circ C$:

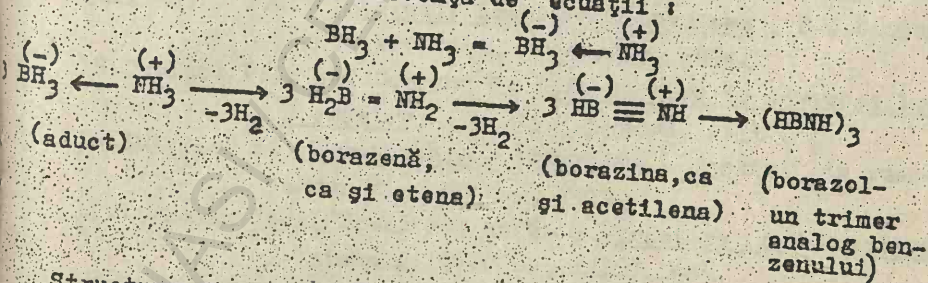


Nitrura de bor există în două modificații; una hexagonală cu structură stratificată, asemănătoare grafitului, dar cu distanțe mai mici între straturi ($3,34 \text{ \AA}$) decât la grafit. Este albă și nu prezintă proprietăți semiconductoare ($\Delta E = 4,6-3,6 \text{ eV}$). În schimb se remarcă prin refractaritatea sa înaltă (t.t. = 3000°). Cea de a doua modificare este de tipul diamantului (sp^3) și poartă denumirea de borazin. Ea este relativ dură dar mult mai stabilă (termic și mecanic) decât diamantul.

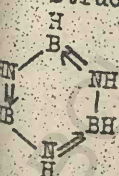
Un alt compus în care se formează legături B-N, este borazolul ($(BNH_2)_3$). Borazolul se obține prin încălzirea unui amestec de $LiBH_4$ și NH_4Cl , la $300^\circ C$:



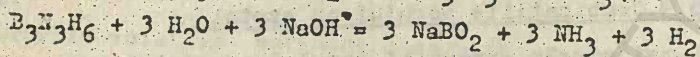
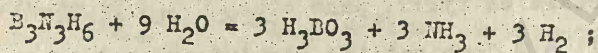
Mecanismul reacției este foarte complex și poate fi redat, aproximativ, prin următoarea secvență de ecuații:



Structura și proprietățile borazolului sînt foarte apropiate de cele ale benzenului, motiv pentru care el se mai numește și "benzen anorganic". Se prezintă sub forma unui lichid incolor, stabil pînă la $400^\circ C$ (deci mai puțin stabil decât benzenul). Este izoelectronic cu benzenul, prezentînd aceeași structură plană, cu toate



legăturile B-N egale datorită unei rezonanțe aromatice. Totuși borazolul este mult mai reactiv decât benzenul și dă mult mai ușor reacții de adiție decât de substituție; el este deci mai nesaturat decât benzenul. De exemplu, prin încălzire în apă sau în soluții apoase de hidroxizi alcalini, se degradează treptat și trece în acid boric sau în metaborat de sodiu:



De la borazol au fost obținuți și alți derivați (analogi celor cu carbonul) de tipul difenilului sau a naftalinei.

B I B L I O G R A F I E

1. Negoiu D., Tratat de chimie anorganică, vol.I, Editura tehnică, București, 1972.
2. Negoiu D., Tratat de chimie anorganică, vol.II, Editura tehnică, București, 1972.
3. Ahmetov N., Inorganic Chemistry, Mir Publishers, Moscow, 1973.
4. Marcu Gh., Brezeanu Maria, Bejan Cornelia, Bîtcă Agneta, Căruneanu Rodica, Chimie anorganică, Editura didactică și pedagogică, București, 1981.
5. Murgulescu I.G., Sahini V.Em., Introducere în chimie fizică, Vol. I.2. Structura și proprietățile moleculelor. Editura Academiei Române, București, 1972.
6. Drăgulescu C., Petrovici E., Introducere în chimia anorganică modernă, Editura "Facla" Timișoara, 1973.
7. Negoiu D., Negoiu Maria, Structura combinațiilor anorganice. Editura Tehnică, București, 1987.
8. Calu N., Savino Eugenia, Chimie anorganică. Nemetale. Litografia Universității "Al.I.Cuza" Iași, 1975.
9. Nenitescu G.D., Chimie generală, Editura didactică și pedagogică, București, 1979.
10. Constantinescu G.C., Roșca I., Negoiu Maria, Chimie anorganică, vol.II, Editura Tehnică, 1986.
11. Phillips C.S.G., Williams R.J.P., Inorganic Chemistry, vol.I + II, Oxford of the Clarendon Press, 1965.
12. Wells A.F., Structural Inorganic Chemistry, Clarendon Press, Oxford, 1975.
13. Gillespie R.J., Molecular Geometry, V.N.R. Company, London - N-Y, Cincinnati Toronto Melbourne, 1972.
14. Edwards J.O., Inorganic Reaction Mechanisms, W-A. Benjamin, Inc., New-York, Amsterdam, 1964.
15. Durrant P.I. and Durrant B., Introduction to Advanced Inorganic Chemistry, Longmans, London, 1971.
16. Antropov L., Electrochimie théorique, Traduit du russe, Editions Mir, Moscow, 1979.
17. Liebmann Joel, Greenberg Arthur, Structure and Reactivity, VCH, Weinheim, Germany, vol.7, 1989.
18. Cotton F.A., Wilkinson G., Advanced Inorganic Chemistry, Inc., London, Wiley, 1972.
19. Heslop R.B., Jones K., Inorganic Chemistry, Elsevier, Amsterdam, 1976.

Lei 552,00